

**EINA
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**



**Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente**
Universidad Zaragoza

**Proyecto Fin de Carrera para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

**DESARROLLO DE UN SISTEMA DE SEPARACIÓN
DE GASES MEDIANTE MEMBRANAS HÍBRIDAS
POLÍMERO - ZEOLITA**

**Franco Segura, Araceli
Septiembre 2011
Curso 2010-2011**

**Directora:
Gorgojo Alonso, Patricia
Ponente:
Téllez Ariso, Carlos**

DESARROLLO DE UN SISTEMA DE SEPARACIÓN DE GASES MEDIANTE MEMBRANAS HÍBRIDAS POLÍMERO - ZEOLITA

RESUMEN

En la Industria Química existe la necesidad de separar corrientes de gases, siendo los procesos habituales muy costosos energéticamente. Actualmente se están estudiando alternativas menos costosas como la utilización de membranas poliméricas. El grupo CREG de la Universidad de Zaragoza, está desarrollando membranas híbridas polímero-zeolita, que mejoran las propiedades separativas, haciéndolas mucho más competitivas frente a los métodos empleados habitualmente. En este proyecto se ha estudiado la separación de la mezcla H_2/CH_4 , una mezcla muy interesante debido a la emergente economía del hidrógeno, mediante la utilización de membranas híbridas fabricadas con polímeros comerciales de polisulfona y poliimida y la zeolita Nu-6(2) de alta área superficial, sintetizada por el grupo CREG, cuyos tamaños de poro permiten el paso de moléculas de H_2 pero discriminan las de CH_4 . Para ello se ha realizado el diseño y la puesta a punto del un sistema de separación de la mezcla binaria de gases H_2/CH_4 , que incluye la utilización de un microcromatógrafo de gases en línea, en el cual se han analizado las propiedades separativas de las membranas mixtas fabricadas. Además, estas membranas se han caracterizado mediante análisis termogravimétrico, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, microscopía óptica y calorimetría diferencial de barrido.

Se ha concluido que se pueden preparar con éxito membranas híbridas con los polímeros comerciales Udel[®] y Matrimid[®] y la zeolita Nu-6(2) de alta área superficial, las cuales presentan una buena adherencia entre el material inorgánico y los polímeros empleados debido a la naturaleza hidrofóbica de la zeolita. Se ha observado que para bajos porcentajes en peso de zeolita se obtiene una distribución homogénea de ésta en la matriz polimérica (sección transversal y horizontal), y que al aumentar los porcentajes se produce una ligera deposición de las partículas en la parte inferior de las membranas.

El sistema de separación de gases diseñado permite determinar con éxito los valores de permeabilidad de H_2 y CH_4 y selectividad H_2/CH_4 de las membranas preparadas. Se ha determinado que las membranas híbridas preparadas con porcentajes de zeolita de hasta un 8% en peso, presentan un aumento de la selectividad con respecto al polímero puro para la mezcla H_2/CH_4 sin una gran reducción en la permeabilidad de H_2 , y que para las membranas preparadas con un 15% en peso, la permeabilidad de H_2 aumenta en todos los casos, mientras que la selectividad aumenta en el caso de las membranas de Udel[®] y se mantiene prácticamente igual al polímero puro en el caso de las membranas de Matrimid[®].

ÍNDICE

1	CONTEXTO Y OBJETIVOS	1
2	INTRODUCCIÓN	4
2.1	DEFINICIÓN DE MEMBRANA.....	4
2.2	CLASIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS	4
2.3	MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA	5
2.4	APLICACIONES DE LAS MEMBRANAS.....	6
2.5	MEMBRANAS PARA SEPARACIÓN DE GASES.....	7
3	MEMBRANAS HÍBRIDAS	10
4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	13
4.1	PREPARACIÓN DE MEMBRANAS HÍBRIDAS.....	13
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	16
4.2.1	Análisis termogravimétrico (TGA).....	16
4.2.2	Espectrometría infrarroja (FTIR).....	16
4.2.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	16
4.2.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	17
4.2.5	Microscopía óptica (OM).....	17
4.2.6	Medidas de espesor.....	17
4.2.7	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	17
4.3	SISTEMA DE SEPARACIÓN DE GASES	18
5	RESULTADOS	22
5.1	MEMBRANAS HÍBRIDAS DE POLISULFONA UDEL [®]	22
5.1.1	Caracterización	22
5.1.2	Resultados de separación de gases.....	29
5.2	MEMBRANAS HÍBRIDAS DE MATRIMID [®]	32
5.2.1	Caracterización	32
5.2.2	Resultados de separación de gases.....	36
5.3	COMPARACIÓN DE MEMBRANAS EN LA SEPARACIÓN DE GASES ...	38
6	CONCLUSIONES	40
7	BIBLIOGRAFÍA	42
8	ANEXOS	45
	ANEXO I. La zeolita Nu-6(2)	45
	ANEXO II. Procesos comercializados basados en la tecnología de membranas.	50
	ANEXO III. Casos de interfase polímero/partícula en membranas híbridas.....	51
	ANEXO IV. Propiedades de la polisulfona comercial Udel [®] y la poliimida comercial Matrimid [®]	53
	ANEXO V. Técnicas de caracterización de membranas	57
	ANEXO VI. Calibrado del cromatógrafo.....	61

1 CONTEXTO Y OBJETIVOS

Actualmente en la industria química los métodos de separación de corrientes gaseosas más utilizados son la destilación y los procesos de adsorción y absorción. Existe un método alternativo menos costoso energéticamente basado en el uso de membranas poliméricas, sin embargo son numerosas las dificultades que todavía presenta. Es necesario desarrollar nuevos materiales que mejoren las propiedades separativas de este tipo de membranas para hacerlos más competitivos frente a los métodos ya establecidos. Algunos grupos de investigación entre los que se encuentra el CREG (*Catalysis, Molecular Separations and Reactor Engineering Group*) en la Universidad de Zaragoza, están desarrollando membranas híbridas polímero-zeolita que permiten, mediante la introducción de tamices nanoporosos en matrices poliméricas, aumentar la selectividad a ciertos gases.

Una de las mezclas gaseosas más interesantes es la mezcla H_2/CH_4 debido a la emergente economía del hidrógeno. Este proyecto se ha realizado con el objetivo de estudiar la mejora de la separación de dicha mezcla en polímeros comerciales mediante la introducción de la zeolita de alta área superficial Nu-6(2), cuyos tamaños de poro permiten el paso de moléculas de H_2 pero discriminan las de CH_4 , como se muestra en el esquema de la Figura 1, ya que los diámetros cinéticos de H_2 y CH_4 son 2,9 y 3,8 Å, respectivamente, y la zeolita tiene una distancia limitante de poro de 3,2 Å.

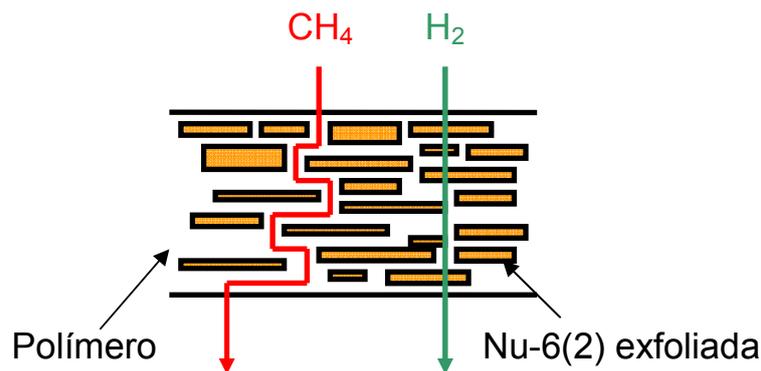


Figura 1. Esquema de una membrana híbrida polímero – zeolita Nu-6(2) de alta área superficial.

La zeolita de alta área superficial Nu-6(2), también denominada exfoliada, fue sintetizada por el grupo CREG a partir del precursor zeolítico Nu-6(1) mediante un tratamiento con cationes CTA^+ (cetiltrimetilamonio) a 80 °C y pH = 9, y una posterior calcinación [1]. Se obtuvieron así áreas superficiales de 300 m²/g frente a los 60 m²/g

que presenta la zeolita Nu-6(2), obtenida por calcinación a partir del mismo precursor zeolítico, manteniendo las mismas características estructurales de ésta y mejorando las propiedades separativas de las membranas híbridas. Al aumentar el área superficial se produce una mayor superficie de contacto con el polímero evitando la formación de huecos que podrían disminuir las propiedades separativas de las membranas (para más información sobre las características y obtención del material inorgánico utilizado, ver Anexo I).

En la Figura 2 se muestra un esquema de la estructura de la Nu-6(2) obtenida a partir de la Web de la IZA (*International Zeolite Association*) y una imagen de SEM de una muestra facilitada por el grupo CREG. La forma y tamaño de esta zeolita son muy interesantes para la preparación de membranas híbridas, ya que esta se presenta en forma de cristales, los cuales desarrollan un hábito de crecimiento laminar, forman agregados de partículas con espesores menores de 100 nm y tienen unas dimensiones aproximadas de $2,5 \times 4 \mu\text{m}$, lo que permite la fabricación de membranas con bajos espesores.

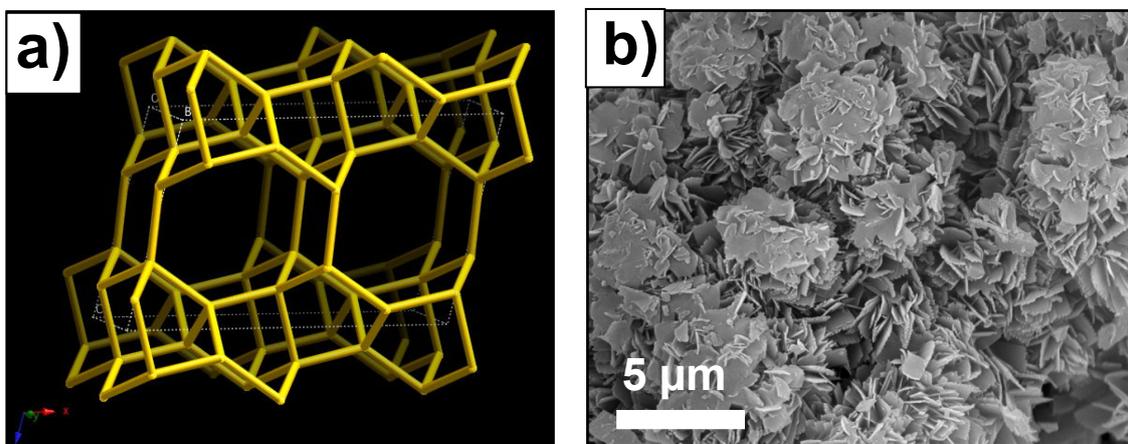


Figura 2. a) Esquema de la estructura de la zeolita Nu-6(2) a través de la dirección [010] a partir de la Web de la IZA (<http://www.iza-structure.org/databases/>) y b) Imagen del SEM de cristales de Nu-6(2).

Para cumplir el objetivo marcado se han realizado las siguientes tareas:

- Diseño y puesta a punto del sistema de separación de la mezcla binaria de gases H_2/CH_4 , que incluye la utilización de un microcromatógrafo de gases en línea.

- Preparación de membranas mixtas a partir de polímeros comerciales y zeolita Nu-6(2) sintetizada por el grupo CREG mediante el método de inversión de fase en la modalidad de precipitación por evaporación controlada.
- Caracterización de las membranas mediante análisis termogravimétrico, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, microscopía óptica y calorimetría diferencial de barrido.
- Aplicación de las membranas híbridas a la separación de la mezcla H₂/CH₄. Las propiedades separativas de éstas se determinan mediante el sistema de análisis por cromatografía de gases diseñado previamente.

2 INTRODUCCIÓN

2.1 DEFINICIÓN DE MEMBRANA

Se puede definir el término membrana como un material que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de dichos fluidos a través de ella mediante la acción de una fuerza impulsora [2, 3]. En la Figura 3 se observa un esquema general del proceso ideal de separación de dos componentes a través de una membrana. Se definen los términos retenido y permeado como la corriente rechazada por la membrana y la corriente que pasa a través de ella, respectivamente.

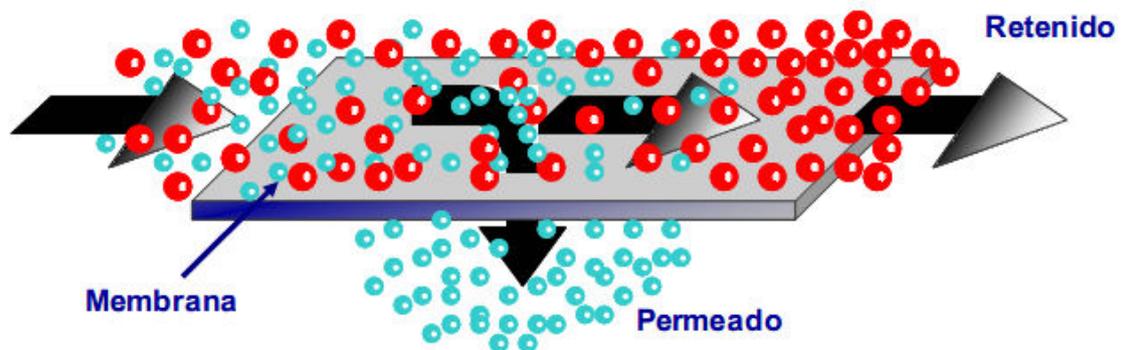


Figura 3. Esquema general de una membrana.

2.2 CLASIFICACIÓN DE LAS MEMBRANAS

Una clasificación habitual se puede realizar atendiendo a la naturaleza y al tipo de estructura de las membranas, según se muestra en el cuadro de la Figura 4. En base a su origen, las membranas se pueden clasificar en naturales y sintéticas. Éstas últimas, de acuerdo a su composición, se dividen a su vez en inorgánicas, poliméricas, líquidas y mixtas o híbridas. Según su estructura, a nivel microscópico pueden dividirse en porosas y densas cuya configuración puede ser simétrica o asimétrica. A nivel macroscópico pueden clasificarse en laminares, tubulares o fibras huecas.

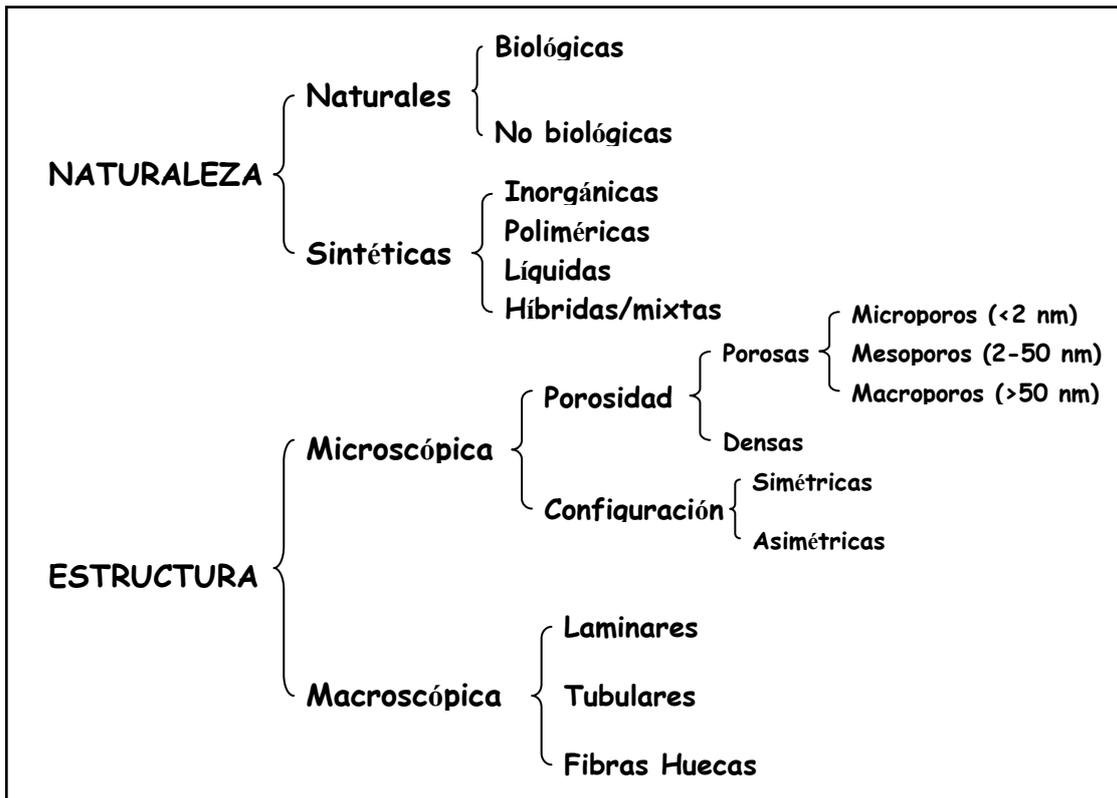


Figura 4. Clasificación general de las membranas según su naturaleza y tipo de estructura [4].

Las membranas preparadas en este proyecto pertenecen al grupo de las membranas sintéticas, poliméricas y mixtas, estando estas últimas compuestas por un polímero denso como fase continua que no presenta porosidad (se admite que pueda contener “huecos” con diámetros entre 1-2 nm [5]) y materiales inorgánicos nanoestructurados microporosos (poros menores de 2 nm dispersos en el polímero). Todas ellas presentan una configuración plana en forma de lámina.

2.3 MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

El transporte a través de una membrana va a estar condicionado tanto por la naturaleza y estructura de la membrana, como por las propiedades físicas y químicas de las sustancias que la atraviesan. Como ya se ha mencionado, las membranas preparadas en este proyecto son del tipo híbrido polímero – material microporoso y el tipo de mecanismo de transferencia que tiene lugar en ellas es una combinación del mecanismo denominado disolución-difusión, propio de las membranas poliméricas densas, y el mecanismo de tamizado molecular, dado en los materiales nanoestructurados:

- Disolución-difusión: las especies permeables se disuelven en la parte polimérica de la membrana y difunden a través de ella siguiendo un gradiente de potencial químico como fuerza impulsora.
- Tamizado molecular: únicamente las especies con un diámetro cinético menor al tamaño de poro de un determinado material microporoso permean a través de él. Este mecanismo discrimina especies atendiendo tan sólo a sus dimensiones.

En materiales nanoporosos existe un tercer mecanismo, llamado difusión superficial, relacionado con las propiedades de adsorción que presentan algunos de los materiales inorgánicos nanoestructurados utilizados tanto en la preparación de membranas puramente zeolíticas como en la preparación de membranas híbridas. Este tiene lugar cuando uno de los componentes a separar se adsorbe de forma preferencial en los poros del material inorgánico, produciéndose una difusión a través de los centros de adsorción. La selectividad que proporcionan estos materiales se debe a que las moléculas de la especie adsorbida tienden a bloquear total o parcialmente la entrada de otras moléculas a los poros. En el caso en el que las membranas híbridas presentasen algún defecto, debido a una mala adhesión entre el polímero y el material inorgánico, podrían producirse huecos de mayor tamaño (mesoporos y macroporos), dando lugar a otros tipos de transferencia de materia, como la difusión knudsen o el régimen laminar, que producirían generalmente una disminución en las propiedades separativas de las mismas.

2.4 APLICACIONES DE LAS MEMBRANAS

Se puede hacer también una clasificación de las membranas atendiendo a la aplicación que tengan. Los procesos más habituales son:

- Separación de gases y vapores: las membranas más utilizadas son las densas, en las cuales el transporte está regido por el mecanismo de solución-difusión. La fuerza impulsora suele ser la diferencia de presión entre las dos caras de la membrana [6]. También son muy utilizadas las membranas inorgánicas, en las cuales la separación se realiza por tamizado molecular, discriminando especies según sus diámetros cinéticos.

- Diálisis: se usan membranas que permiten el paso de iones y sustancias de bajo peso molecular (<1000 g/mol). La fuerza de impulsión es la diferencia de concentración a ambos lados de la membrana, por lo que el transporte es difusivo [7].
- Electrodiálisis: en el mismo rango de tamaño de poro que la diálisis, las membranas que se utilizan son de intercambio iónico, siendo la diferencia de potencial eléctrico a ambos lados de la membrana, la fuerza impulsora, por lo que solo permean los solutos no iónicos [7].
- Microfiltración, ultrafiltración e hiperfiltración (nanofiltración – ósmosis inversa): la fuerza impulsora es la diferencia de presión y el tamaño de poro de la membrana determina el proceso de selección. En la microfiltración, las diferencias de presión son de 2 bar, y el tamaño de poro está entre 0,01-10 μm . En la ultrafiltración se trabaja con diferencias de presión mayores, entre 2-10 bar, y los materiales que atraviesan la membrana son los disolventes, los iones y las moléculas de bajo peso molecular, cuyos tamaños de poro están entre 5-100 nm. En los procesos de hiperfiltración se trabaja a presiones altas, entre 10-60 bar, y su finalidad es separar solutos de bajo peso molecular. En la ósmosis inversa la diferencia de presión debe estar entre 10 y 100 bar, ya que debe ser lo suficientemente grande como para vencer la presión osmótica de la disolución [6].

En el Anexo II se recogen estos procesos junto a la fuerza impulsora que permite la separación y algunas de las aplicaciones más comunes ya comercializadas.

2.5 MEMBRANAS PARA SEPARACIÓN DE GASES

Para la separación de gases se emplean habitualmente las membranas poliméricas densas y en menor medida las inorgánicas microporosas. El mecanismo de transporte de las moléculas en membranas poliméricas densas se denomina disolución-difusión y está condicionado por la naturaleza del polímero, la naturaleza de los fluidos en contacto y las posibles interacciones entre ellos. Según este mecanismo, la permeación de las moléculas a través de las membranas está controlada por dos parámetros: el coeficiente de difusión (D) y el coeficiente de solubilidad (S). La difusividad es una medida de la movilidad de las moléculas individuales que pasan a través de la membrana, y el coeficiente de solubilidad representa el número de moléculas disueltas en el polímero [8].

En una membrana polimérica densa para separación de gases la permeabilidad (P) representa la capacidad de las moléculas gaseosas para pasar a través de ella y se define como (Ecuación 1):

$$P = D \cdot S \quad \text{Ecuación 1}$$

La permeabilidad de un gas se expresa habitualmente en Barrer, unidad de medida que equivale a:

$$1\text{Barrer} = \frac{10^{-10} \text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$$

La selectividad (S_{AB}) se define como la capacidad que tiene una membrana para separar un determinado gas “A” de otro gas “B” para una mezcla binaria, y se determina mediante la relación de sus respectivas permeabilidades tal como refleja la Ecuación 2:

$$S_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Ecuación 2}$$

El concepto anterior de permeabilidad y selectividad se ha extendido a materiales porosos.

Para que un proceso de separación de gases por membranas sea económicamente rentable a nivel industrial, se deben emplear aquellas que presenten valores de permeabilidad y selectividad altos, ya que un valor de permeabilidad alto hace que disminuya el área de membrana requerida para tratar una cantidad dada de gas, mientras que una selectividad alta significa mayor pureza del gas más permeable “A” en la corriente de salida.

Las membranas poliméricas se utilizan ampliamente para separación de gases debido a su bajo coste, buenas propiedades mecánicas, facilidad de procesamiento y buena reproducibilidad. Sin embargo sus propiedades de permeabilidad y selectividad, su estabilidad térmica y su resistencia a ambientes severos de pH distan bastante de las obtenidas con membranas inorgánicas.

En 1991 Robeson representó gráficamente resultados de selectividad frente a permeabilidad de distintos polímeros convencionales fácilmente procesables dados en la

literatura para varias mezclas de gases de interés industrial y estableció unas curvas de límites superiores [9]. En 2008 actualizó dichas curvas con los datos de los nuevos polímeros que se desarrollaron a partir de 1991 [10], la Figura 5 muestra una de estas curvas, la separación H_2/CH_4 en la que se aprecia que, de forma general, los polímeros poseen valores de selectividades H_2/CH_4 por debajo de 100 y permeabilidades de H_2 entre 10 y 100 Barrer.

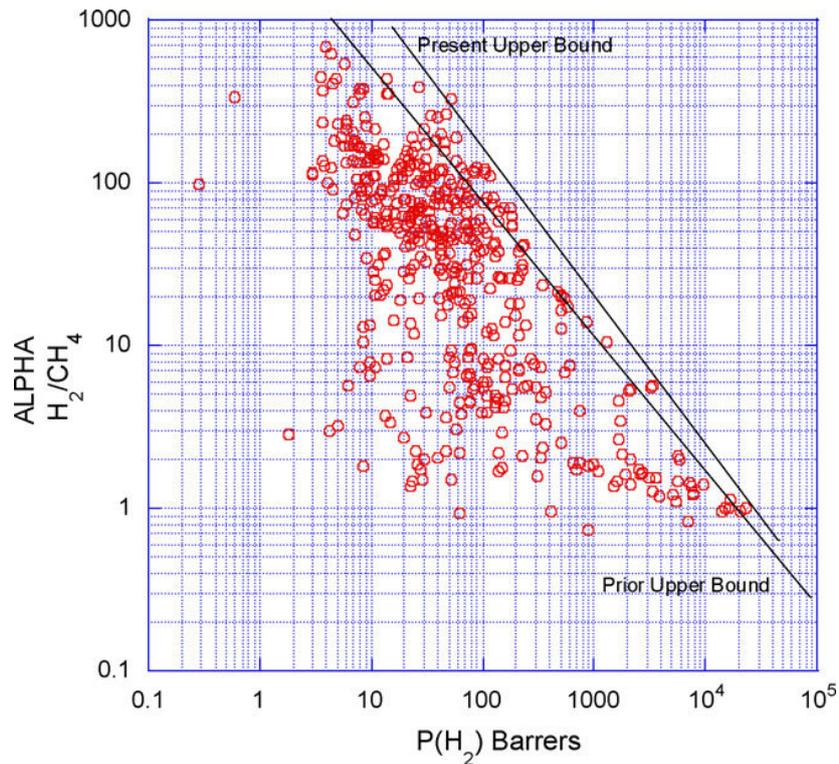


Figura 5. Representación de los valores de permeabilidad frente a selectividad de diversos polímeros para la mezcla H_2/CH_4 con la curva propuesta por Robeson en 1991 (*Prior Upper Bound*) [9] y la curva con nuevos datos de 2008 [10].

3 MEMBRANAS HÍBRIDAS

Como ya se ha comentado en el apartado de introducción, las membranas híbridas están compuestas por dos fases: una matriz polimérica y una fase inorgánica dispersada en la primera. Si bien las membranas poliméricas ofrecen ventajas en relación a su bajo coste y fácil procesamiento industrial, al incorporar ciertos materiales inorgánicos (tamices moleculares, zeolitas o nanopartículas), se consigue una mayor estabilidad química, mecánica y térmica, así como propiedades separativas superiores [11, 12]. Algunos de estos materiales llegan a superar los límites establecidos por Robeson para los polímeros de muchas mezclas gaseosas de interés en la industria [10].

Las mejoras en la selectividad de un gas frente a otro en una membrana híbrida pueden tener diferentes causas. En cuanto a la carga inorgánica se refiere, la mejora en selectividad se puede conseguir seleccionando el material con un tamaño de poro adecuado (efecto de tamizado molecular) o atendiendo a las propiedades de adsorción del material (efecto de difusión superficial). Por otro lado, la mayoría de fases poliméricas también presentan propiedades separativas intrínsecas, bien sea por el volumen libre, definido como los huecos a nivel microscópico que existen entre las cadenas poliméricas, o por diferencias de solubilidad de gases. La elección tanto de la fase inorgánica como del material polimérico es un factor clave a la hora de obtener buenos resultados en cuanto a separación.

Se ha observado en polímeros muy permeables que aunque la fase inorgánica seleccionada sea muy selectiva, no se consigue mejora del valor de selectividad global. Esto es consecuencia de la preferencia que presentan los gases a difundir a través de la fase que tiene menos restricciones, en este caso la polimérica. Suele establecerse como óptimo que el polímero y la fase inorgánica presenten permeabilidades similares del gas más permeable [11]. También pueden existir problemas de interacción entre las fases que forman la membrana híbrida produciéndose la difusión de los gases de forma no selectiva a través de estos huecos. Por tanto, las variables más importantes a tener en cuenta a la hora de seleccionar una combinación polímero-material inorgánico para la preparación de membranas híbridas son:

- Las propiedades intrínsecas de cada una de las fases: permeabilidad y selectividad, que vienen marcadas por sus propiedades características de tamizado molecular, adsorción o solubilidad.
- El tamaño de partícula: es de gran importancia encontrar materiales inorgánicos de tamaños muy pequeños, ya que proporcionarán mayor área interfacial entre el polímero y la partícula, mejorando así la capacidad de separación de la membrana, y además, permitirán la fabricación de membranas de unos pocos nanómetros de espesor.
- Los procesos de sedimentación y aglomeración: durante la fabricación de una membrana híbrida la precipitación de las partículas inorgánicas se puede deber a las diferencias en densidad entre estas y el polímero produciéndose zonas no homogéneas. Por otro lado, la aglomeración de las partículas produce huecos en los que no puede penetrar el polímero y que representan defectos no selectivos por los que pasan los gases. Normalmente estos procesos no deseados se pueden evitar mediante la preparación de soluciones poliméricas más viscosas o la reducción del porcentaje de carga inorgánica en la matriz.
- La adhesión entre las dos fases: la morfología de la interfase es crítica para conseguir membranas híbridas de calidad. En el Anexo III se detallan los cuatro casos de interfase polímero/partícula.

Robeson aplicó la siguiente ecuación de Maxwell (Ecuación 3) para describir el efecto de la adición de tamices moleculares a una serie de polímeros, considerando que el conjunto estaba libre de defectos (caso 1, morfología ideal (ver Anexo III)) [9]:

$$P_{eff} = P_c \left[\frac{P_d + 2P_c - 2\phi_d (P_c - P_d)}{P_d + 2P_c + \phi_d (P_c - P_d)} \right] \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde P_{eff} es la permeabilidad de la mezcla, P_d la permeabilidad de la fase dispersa, P_c la permeabilidad de la fase continua, en este caso el polímero, y ϕ_d es la fracción en volumen de la fase dispersa. Los tamices moleculares pueden tener permeabilidades mayores o menores que las del propio polímero. En el caso de que la permeabilidad de la zeolita sea ligeramente menor que la del polímero, aunque la adición de esta incrementa el valor de selectividad del conjunto, según la ecuación de Maxwell se produciría una disminución en la permeabilidad del mismo. Habrá que seleccionar

polímeros con propiedades de permeabilidad y selectividad que los sitúen próximos al límite superior de Robeson [9] para así poder obtener propiedades del conjunto superiores, siempre y cuando no se produzcan huecos entre las dos fases.

4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 PREPARACIÓN DE MEMBRANAS HÍBRIDAS

Se prepararon membranas poliméricas densas con porcentajes pequeños de zeolita Nu-6(2) de alta área superficial, mediante el método de inversión de fase en la modalidad de precipitación por evaporación controlada. Este método consiste en la disolución del polímero en un disolvente adecuado y adición de los materiales nanoestructurados, el posterior vertido de la solución obtenida en un soporte totalmente plano como los mostrados en la Figura 6: un sistema “doctor blade” o placas petri de vidrio y finalmente un paso de evaporación controlada en aire o atmósfera inerte a temperatura ambiente o a temperaturas superiores para acelerar el proceso cuando el disolvente es poco volátil.

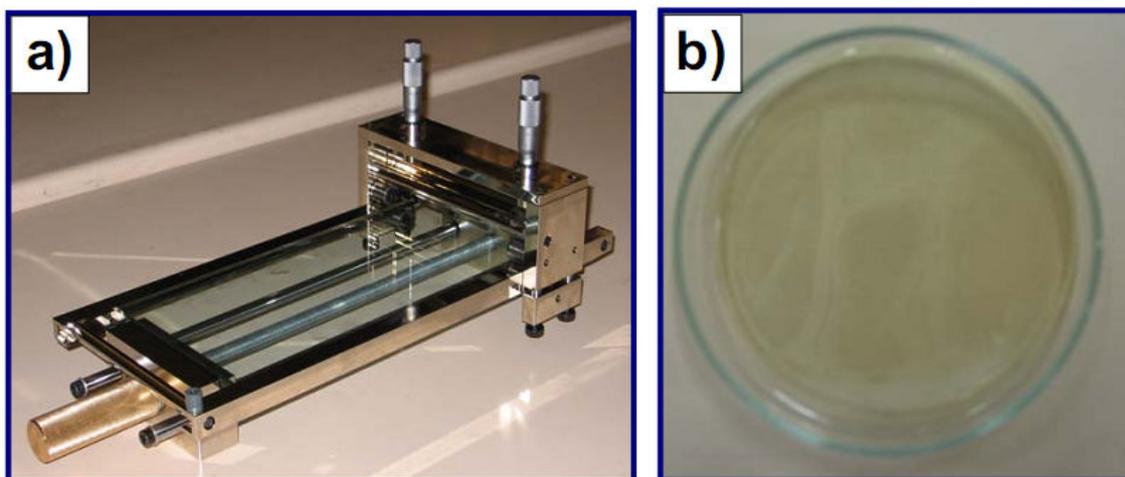


Figura 6. a) Sistema “doctor blade” y b) placa petri de vidrio plana.

Se realizó un estudio previo de las condiciones para la dispersión óptima de los materiales porosos en el polímero elegido en el que se determinó el grado de interacción entre el polímero y los cristales inorgánicos. Para ello se utilizaron distintos disolventes: tetrahidrofurano, diclorometano, cloroformo, anisol y 4-metil-2-pirrolidona. Algunas de las observaciones realizadas fueron la estabilidad de la dispersión polímero-disolvente-zeolita una vez cesada la agitación y el análisis por SEM de los compuestos polímero-zeolita formados tras la evaporación del disolvente en condiciones controladas.

Se fabricaron membranas mixtas con diferentes porcentajes de materiales microporosos y también membranas puramente poliméricas a modo de comparación.

Como material laminar se utilizó la zeolita Nu-6(2) de alta área superficial y como fase orgánica continua la polisulfona comercial Udel[®] y la poliimida comercial Matrimid[®], cuyas estructuras se muestran en la Figura 7:

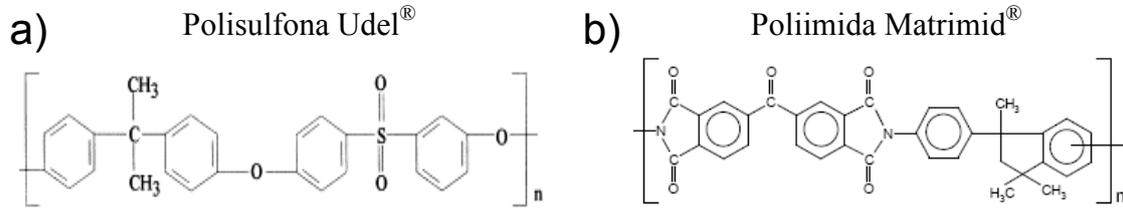


Figura 7. Estructura de los polímeros comerciales empleados para la preparación de membranas a) polisulfona Udel[®] y b) la poliimida Matrimid[®].

Ambos polímeros se han empleado ampliamente en la fabricación de membranas para diferentes aplicaciones entre las que se encuentra la separación de distintas mezclas de gases. La polisulfona Udel[®] P-3500 y la poliimida Matrimid[®] 5218 fueron suministradas gratuitamente por *Solvay Advanced Polymers* y *Huntsman Advanced Materials*, respectivamente. Ambos polímeros son solubles en disolventes apolares como el diclorometano o el cloroformo y tienen buenas propiedades mecánicas y térmicas. Sus respectivas temperaturas de transición vítreas son 190 °C para el Udel[®] 3500-P y 313 °C para la Matrimid[®] 5218. (Para más información ver Anexo IV).

El método de preparación consistía en un primer paso de dispersión del material inorgánico en diclorometano en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos, un segundo paso de adición del polímero a la dispersión (90% en peso de disolvente para el conjunto disolvente-polímero-zeolita) y agitación durante 24 horas, tras las cuales se vertía sobre una superficie plana de cristal y se dejaba parcialmente tapada durante otras 24 horas para que se produjese la evaporación natural del disolvente lentamente. Finalmente estas membranas eran tratadas a vacío a 120 °C en el caso de membranas de Udel[®] y a 150 °C en el caso de membranas de Matrimid[®] para asegurar la eliminación de posibles restos de disolvente.

En la Tabla 1 se muestran las membranas híbridas de polisulfona Udel[®], poliimida Matrimid[®] y zeolita Nu-6(2) exfoliada preparadas, que fueron caracterizadas mediante las técnicas de análisis que se describen posteriormente en los apartados 4.2 y 4.3. A cada membrana se le ha asignado un código del tipo:

$Xx_ \%a$

- Xx : polímero comercial utilizado (Ud: membranas preparadas con Udel[®] y Ma: membranas preparadas con Matrimid[®]).
- %: porcentaje aproximado en peso de carga inorgánica.
- a : sirve para distinguir membranas diferentes preparadas con prácticamente el mismo porcentaje de carga inorgánica.

Tabla 1. Membranas híbridas analizadas preparadas a partir de polímeros comerciales.

POLÍMERO	CÓDIGO	% nominal Nu-6(2)	TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN						
			TGA	FTIR	SEM	TEM	OM	DSC	GS
Udel [®]	Ud_4a	3,95	X					X	X
	Ud_4b	3,80	X	X	X	X	X		
	Ud_4c	4,00							X
	Ud_8a	8,20	X		X		X	X	X
	Ud_8b	7,98	X						
	Ud_8c	8,00							X
	Ud_15a	15,10	X	X	X		X		X
	Ud_15b	14,00	X					X	
	Ud_15c	15,00							X
	Ud_25a	25,00	X						X
Ud_25b	24,50	X							
Matrimid [®]	Ma_4a	3,80		X	X		X		X
	Ma_4b	4,26	X					X	
	Ma_4c	4,00							X
	Ma_8a	8,20		X	X		X	X	X
	Ma_8b	8,16	X						
	Ma_8c	8,00							X
	Ma_15a	15,10	X	X	X		X	X	
	Ma_15b	15,09	X						
	Ma_15c	15,00							X

Aunque no se incluyen en la tabla, también se prepararon membranas puramente poliméricas para estudiar la influencia de la adición de la zeolita.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las membranas preparadas se caracterizaron mediante diversas técnicas que se describen a continuación (los fundamentos de estas técnicas se detallan en profundidad en el Anexo V).

4.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA, “Thermogravimetric Analysis”)

El análisis termogravimétrico de las membranas permitió obtener información sobre el grado de eliminación del disolvente residual que pudiera quedar en las membranas antes y después del tratamiento de éstas en la estufa de vacío, la temperatura de degradación de los polímeros en atmósfera de aire y el porcentaje de carga inorgánica en membranas híbridas y por tanto la homogeneidad de esta carga al analizar diferentes alícuotas de la misma membrana. El equipo utilizado para analizar la evolución térmica de las muestras fue un *TGA/SDTA 851e SF/1100 °C* de marca *Mettler Toledo*. Los crisoles utilizados fueron de alúmina de una capacidad de 70 μL y los análisis se realizaron hasta 850 °C con un flujo de aire de 35-50 mL (STP)/min y rampas de calentamiento de 5-10 °C/min.

4.2.2 Espectrometría infrarroja (FTIR)

Se realizaron análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier mediante reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) para determinar la composición química, vibraciones fundamentales y estructura rotacional vibracional de las membranas. El equipo empleado fue un espectrómetro *Bruker Vertex 70* con detector *DTGS* y accesorio *Golden Gate*, con un intervalo de n° de onda de 600 a 4000 cm^{-1} y a una resolución de 2 cm^{-1} .

4.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM, “Scanning Electron Microscopy”)

La distribución de los cristales en secciones transversales de algunas membranas se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido, observando también la forma de los cristales y midiendo los espesores de las membranas. Se utilizó el equipo *JEOL JSM 6400* (Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza).

Se observaron secciones transversales de membranas recubiertas de una fina capa de oro. La preparación de las muestras se realizó sumergiéndolas en N₂ líquido para cortarlas por fractura y posterior recubrimiento.

4.2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM, “Transmission Electron Microscopy”)

Se empleó la microscopía electrónica de transmisión para observar la forma y tamaño de los cristales y su contacto con el polímero en secciones transversales de membranas mixtas realizadas mediante microtomo. El equipo utilizado ha sido un *JEOL-2000 FXII* (Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza). Las muestras a analizar se dispersaron en diclorometano antes de su deposición en una rejilla de Cu con recubrimiento de película de C.

4.2.5 Microscopía óptica (OM, “Optical Microscopy”)

El microscopio óptico empleado, de la marca *Leica*, estaba provisto de objetivos de 20, 50 y 100 aumentos. Esta técnica se empleó para obtener imágenes de las membranas mixtas y poder comprobar la homogeneidad en la distribución de los cristales a lo largo de toda su sección longitudinal. Para determinar el grado de dispersión en la sección transversal fue necesario realizar imágenes de microscopía electrónica de barrido.

4.2.6 Medidas de espesor

La medida del espesor de cada membrana preparada se realizó con un micrómetro digital *Mitutoyo Series 369* ($\pm 0,001$ mm). Se tomó como espesor de cada membrana una media de diez valores y fue empleado para calcular los valores de permeabilidad en las separaciones de gases. Estos espesores se comprobaron posteriormente mediante microscopía electrónica de barrido para algunas de las membranas.

4.2.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC, “Differential Scanning Calorimetry”)

Se utilizó un equipo *Mettler Toledo DSC* para determinar la temperatura de transición vítrea de las membranas preparadas. Para ello las membranas de Udel[®] se analizaron hasta 250 °C a 30 °C/min, y las de Matrimid[®] hasta 450 °C a 30 °C/min.

4.3 SISTEMA DE SEPARACIÓN DE GASES

La mayoría de los trabajos realizados para el estudio de la separación de gases mediante membranas poliméricas utilizan el método de retardo o “time lag” para analizar la permeabilidad de los gases de manera individual [13, 14]. A partir de estos valores de permeabilidad individual se calculan los valores de selectividad para las diferentes mezclas de gases, denominadas selectividades ideales, que sirven como una primera aproximación, ya que hay que tener en cuenta que por norma general estos valores suelen ser más altos que los obtenidos en las mezclas reales [15]. En este proyecto, las membranas preparadas se analizaron en la separación de la mezcla real equimolar H₂/CH₄. En la Figura 8 se muestra el esquema de la planta de separación, en la que se colaboró tanto en su diseño como en su puesta a punto. Esta planta se compone de varias líneas de gases. Dos de ellas portan los gases a separar (H₂ y CH₄) y se unen a la salida de los controladores de flujo másico alimentándose al módulo de permeación, que es el encargado de alojar las membranas durante su análisis. Por una tercera línea, se alimenta el gas de barrido (Ar) que conecta con la parte del permeado de este módulo y cuya función es arrastrar los gases hasta el microcromatógrafo. Para poder controlar el porcentaje de la mezcla de los gases alimentados y la cantidad de gas de barrido en el caudal de permeado, se colocó un controlador/medidor de flujo másico *Alicat Scientific* en cada una de las tres líneas.

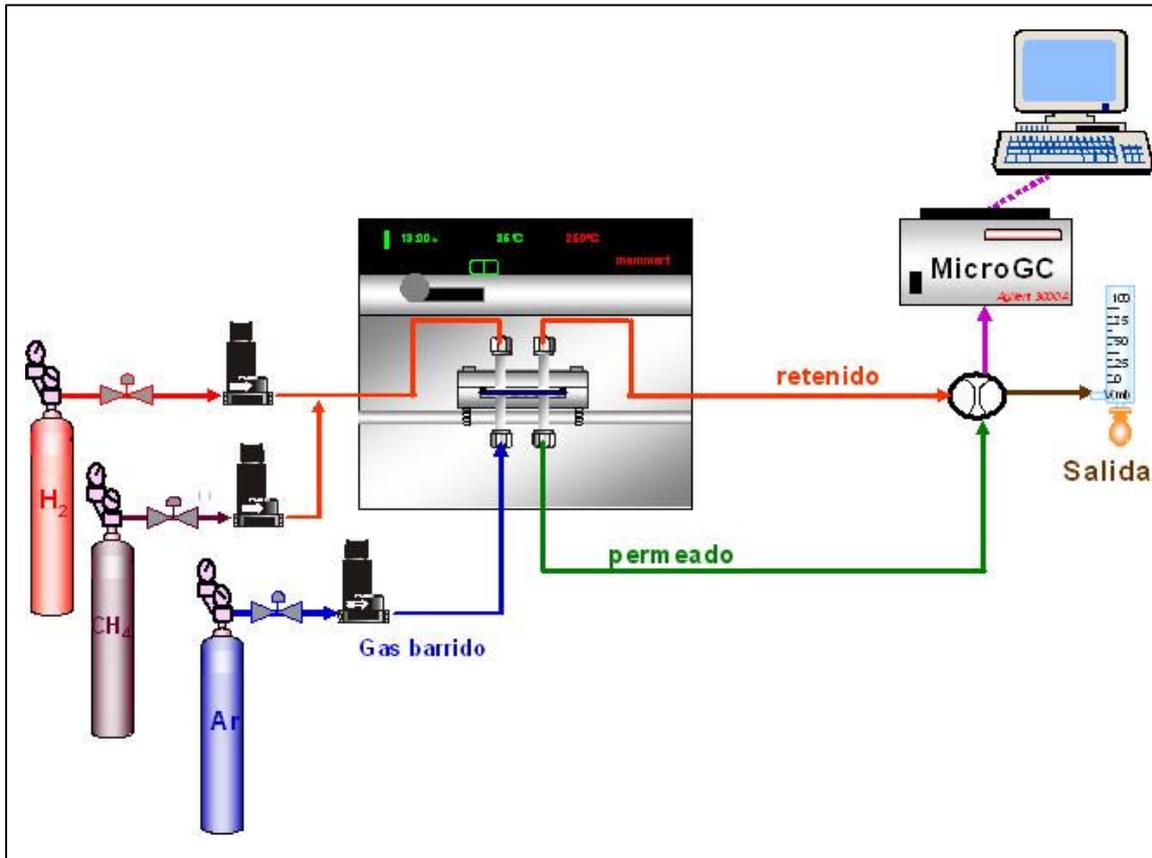


Figura 8. Esquema de la planta de separación de gases.

El módulo de permeación es el lugar en el que se colocaron las membranas que fueron estudiadas (Figura 9), este consta de dos piezas cilíndricas de acero inoxidable, en una de las cuales hay una cavidad en la que se situó un disco poroso (*Mott corporation*) de 15 cm² y tamaño medio de poro de 20 nm sobre el que se colocó la membrana. Ambas piezas tienen soldadas dos tuberías de acero inoxidable de 1/8" para conectar el módulo con las líneas de entrada y salida de los gases. El módulo quedó sellado con dos juntas tóricas de Viton[®] para evitar fugas. El módulo se situó en una estufa de la marca *Memmert* que mantuvo una temperatura constante de 35 °C durante los análisis.

La planta de separación que analiza la mezcla H₂/CH₄ está provista de un microcromatógrafo de gases de la marca *Agilent* con una columna cromatográfica que consiste en un tamiz molecular cuyo gas portador es Ar y que posee un detector de conductividad térmica. Se probaron diferentes condiciones de presión, temperatura y tiempo de inyección en la columna cromatográfica, obteniendo que las mejores condiciones para la detección de ambos gases eran 75 °C y 35 psi, con un tiempo de

inyección de 10 y 150 ms para el H_2 y el CH_4 , respectivamente. El calibrado de la columna se describe en el Anexo VI.

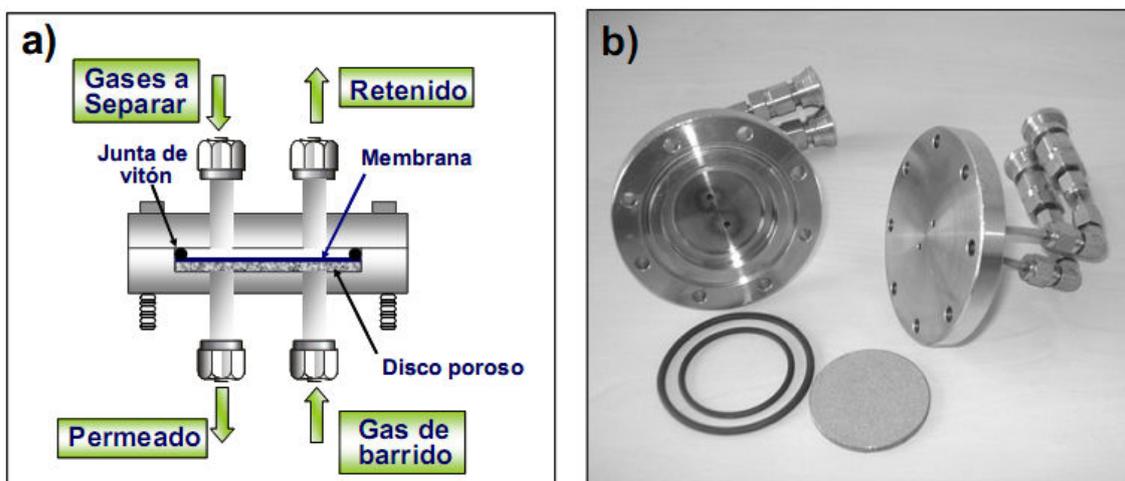


Figura 9. Esquema (a) y foto (b) del módulo de permeación.

Mediante los controladores de flujo másico se introdujo en la parte del retenido del módulo una mezcla de $50 \text{ cm}^3 \text{ (STP)/min}$ ($25 \text{ cm}^3 \text{ (STP)/min}$ de cada uno de los gases). Para generar una fuerza impulsora suficiente para llevar a cabo la separación, la presión a este lado de la membrana debe ser mayor que la presión en el lado del permeado, ésta se reguló mediante una válvula micrométrica situada en la línea de gas del retenido. Los valores de trabajo habituales son de aproximadamente 3 bar y nunca superiores a 5 bar (presión máxima de la línea). Mediante una pequeña corriente de gas inerte $0,6\text{-}1 \text{ cm}^3 \text{ (STP)/min}$ se arrastra la corriente de gas del permeado. Para evitar la entrada de gases del exterior, la línea de gas de salida del permeado cuenta con una válvula micrométrica para conseguir una presión ligeramente superior a la atmosférica. El análisis de la corriente de permeado se realiza en el microcromatógrafo en línea cada 30 minutos hasta que se estabilizan los valores de caudal obtenidos para ambos gases.

Las membranas se recortan de forma circular con un área de 15 cm^2 para que cubran la totalidad del disco poroso del módulo de permeación (cuya área es también de 15 cm^2).

La permeabilidad de un determinado gas “A”, P_A , se ha calculado según la ecuación que aparece a continuación (Ecuación 4):

$$P_A = \frac{Q_A d}{a \Delta p_A} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde Q_A es el caudal de este gas en el lado del permeado (valor obtenido experimentalmente mediante análisis cromatográfico), d es el espesor de la membrana, a es el área efectiva de permeación y Δp_A la diferencia de las presiones parciales del gas entre el lado del retenido y el del permeado.

Para la separación de una mezcla de gases “A” y “B” la selectividad de “A” con respecto a “B”, S_{AB} , se ha calculado como el cociente de las permeabilidades de cada uno de los gases según la Ecuación 2, definida en el apartado 2.5 de la introducción.

5 RESULTADOS

5.1 MEMBRANAS HÍBRIDAS DE POLISULFONA UDEL®

5.1.1 Caracterización

- Análisis termogravimétrico

En los análisis termogravimétricos llevados a cabo sobre las membranas se observan pérdidas de peso debidas a distintos factores. En la Figura 10 se observan las curvas de TG de una membrana de Udel® y varias membranas híbridas con porcentajes en peso de Nu-6(2) exfoliada nominales de 3,8, 8,2 y 15,1% (cómo se verá más adelante corresponden a porcentajes en peso calculados mediante TG de 3,0, 7,2 y 13,9), a todas ellas se las sometió a un tratamiento térmico a vacío a 120 °C. En las curvas obtenidas se observan dos grandes escalones que corresponden a la descomposición de las cadenas poliméricas quedando finalmente el peso correspondiente a la zeolita. Se observa que la adición de Nu-6(2) exfoliada en la matriz polimérica de polisulfona hace que aparezca un pequeño escalón en el intervalo de temperaturas 350-460 °C, más notable conforme la carga de material inorgánico aumenta. La procedencia de este pico no se puede atribuir a restos de materia orgánica en la zeolita ya que ésta fue calcinada hasta 580 °C antes de ser utilizada en la preparación de las membranas. Como se verá más adelante en el apartado de caracterización mediante espectroscopía infrarroja, tampoco se puede aclarar si se debe a la aparición de nuevos enlaces entre el polímero y la zeolita. Este comportamiento quizá se deba a la acción catalizadora de la sílice en la degradación del polímero. Se observa un aumento de la temperatura DTG máxima en el segundo escalón respecto al obtenido con la membrana sin carga inorgánica, esto se puede atribuir a la restricción del movimiento de las cadenas poliméricas como consecuencia de la interacción entre éstas y las partículas inorgánicas.

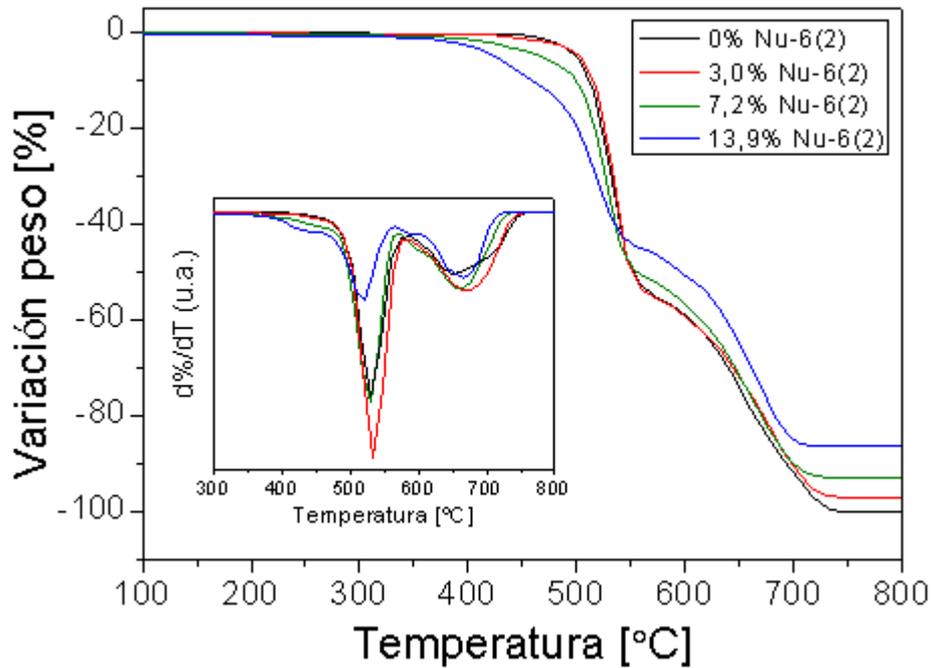


Figura 10. Análisis termogravimétrico de membranas híbridas de polisulfona Udel® y porcentajes en peso nominales de Nu-6(2) exfoliada de 0, 3,8, 8,2 y 15,1.

Con este análisis es posible calcular la concentración de material inorgánico de una membrana, ya que corresponde con el porcentaje de peso remanente, al ser el único compuesto que no se elimina al final del análisis. Se puede por lo tanto comparar el valor obtenido en el análisis termogravimétrico con la cantidad nominal de Nu-6(2) añadida por pesada en la preparación de la membrana y calcular el error relativo, según la ecuación 5:

$$\%error_{relativo} = \frac{|\%Nu6(2)_{TG} - \%nomNu6(2)|}{\%Nu6(2)_{TG}} \times 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

En la Tabla 2 se muestran los porcentajes en peso nominales, los obtenidos mediante TG y el error relativo, para cada una de las membranas analizadas. Se observa que, en general, el porcentaje de error es pequeño, y que por lo tanto se puede considerar fiable para medir la cantidad de material inorgánico en los casos en que se desconoce este dato.

Tabla 2. Porcentajes en peso nominales y obtenidos por TG de algunas membranas híbridas polisulfona-Nu-6(2) exfoliada y % de error relativo.

% nominal Nu-6(2)	% Nu-6(2) TG	% error rel.
3,95	4,02	1,7
3,80	3,00	26,7
8,20	7,20	13,9
7,98	8,11	1,6
15,10	13,90	8,6
14,00	13,60	2,9
24,50	25,40	3,7

También se comprobó la efectividad del tratamiento a vacío de las membranas para eliminar el disolvente residual. En la Figura 11 se muestra el porcentaje de variación de peso frente a la temperatura para una membrana preparada con el 25% de Nu-6(2) antes y después de ser tratada a 120 °C y vacío (membrana Ud_25a). Se observa aproximadamente un 5% de pérdida de peso entre 100-200 °C antes del tratamiento térmico asociada al disolvente remanente (diclorometano), mientras que el termograma de la misma membrana tras este tratamiento no muestra dicha pérdida.

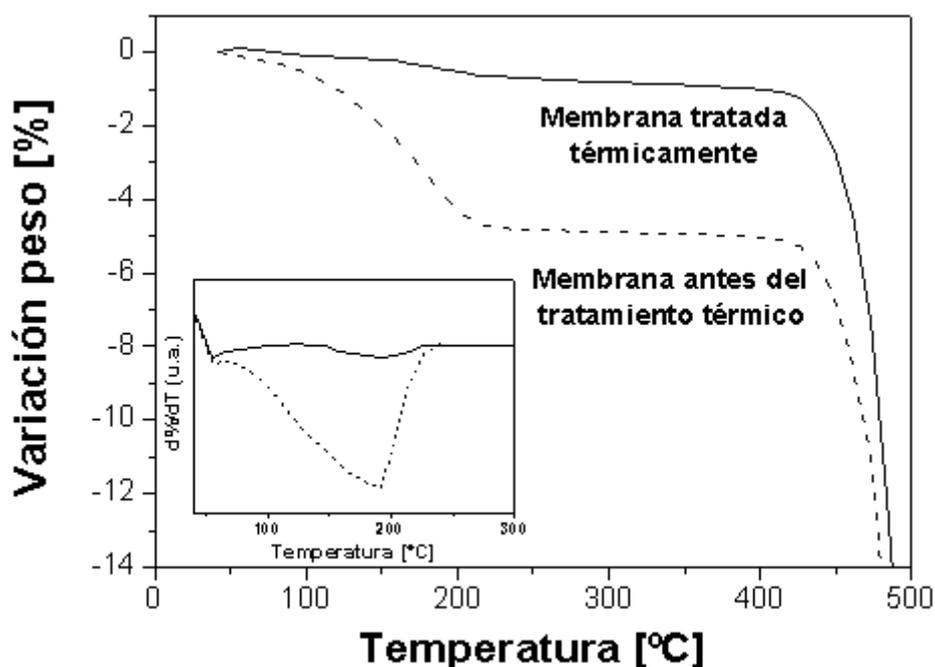


Figura 11. Análisis termogravimétrico de una membrana híbrida de polisulfona con un 25% de Nu-6(2) antes y después del tratamiento térmico con vacío a 120 °C.

- **Espectrometría infrarroja**

Se realizaron análisis FTIR de las membranas híbridas Ud_4b y Ud_15a (Figura 12). Se analizaron las principales absorbancias correspondientes tanto al polímero como a las vibraciones atribuidas a la zeolita Nu-6(2) (Tabla 3), observando que los espectros de las membranas híbridas muestran bandas muy anchas en las regiones correspondientes a grupos Si-OH de la superficie de las láminas de Nu-6(2) y a estiramientos asimétricos Si-O-Si de la propia estructura. No se observan picos que puedan relacionarse con interacciones entre el polímero y la zeolita Nu-6(2). No se aprecian cambios en las frecuencias correspondientes a las vibraciones del SO₂ del polímero (1147 y 1324 cm⁻¹), aunque no se descartan las interacciones por puentes de hidrógeno a través de los oxígenos del grupo sulfonilo con los OH de la zeolita.

Tabla 3. Principales picos de absorbancia presentes en los espectros FTIR de la Figura 12.

Vibraciones	Udel [®] [cm ⁻¹]	Udel [®] - Nu-6(2) [cm ⁻¹]
C-H (flexiones asimétricas)	832, 851, 872	832, 851, 872
C-C (estiramiento)	1013, 1080, 1103	1013, 1080, 1103
Ar-SO ₂ -Ar (alargamiento simétrico)	1147, 1168	1147, 1168
Ar-O-Ar (estiramiento)	1235	1235
S=O (estiramiento simétrico)	1294	1294
SO ₂ (estiramiento)	1324	1324
C en grupos aromáticos	1488, 1504	1488, 1504
Anillo de benceno (estiramiento)	1585	1585
Si-O-Si (estiramientos simétricos)	-	800
Si-O-Si (estiramientos asimétricos)	-	1060, 1230
Si-OH	-	952

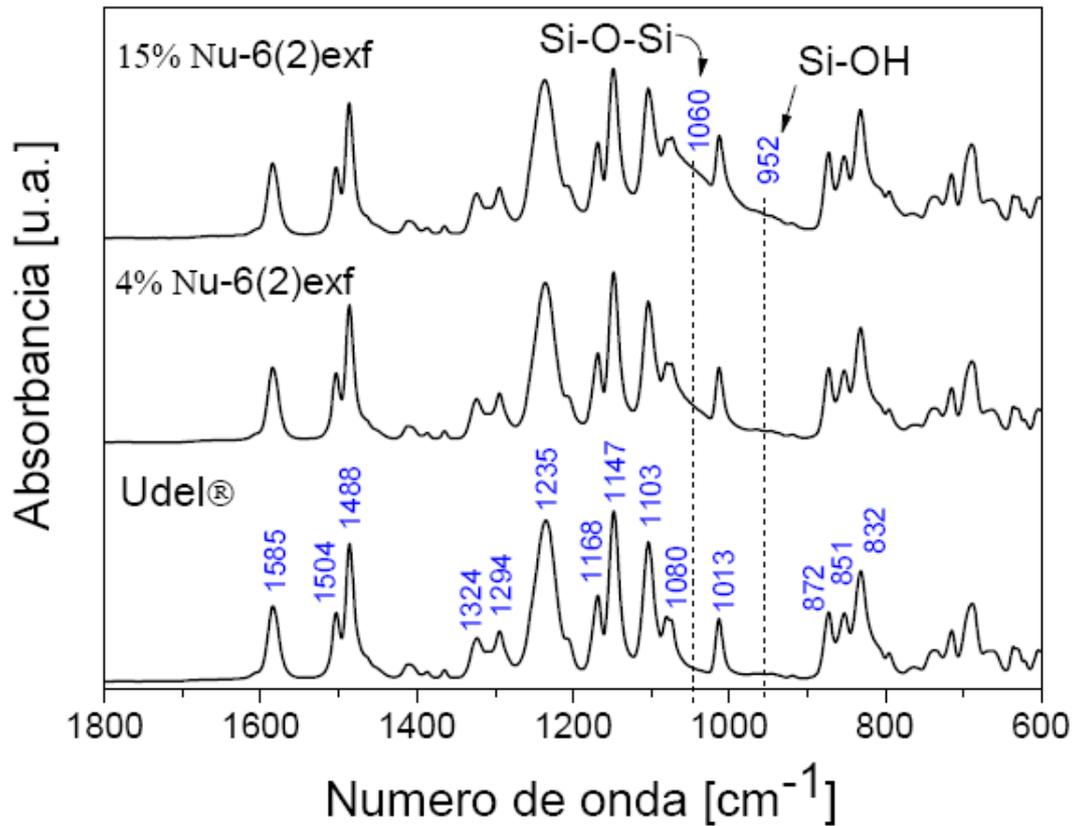


Figura 12. FTIR de membranas de Udel® con Nu-6(2) exfoliada.

- Microscopía electrónica de barrido

Mediante microscopía electrónica de barrido se examinaron cortes transversales de las membranas Ud_4b, Ud_8a y Ud_15a. En la Figura 13a, que corresponde a la membrana del 4% en peso de zeolita exfoliada, se aprecia una distribución homogénea de las partículas, y en la ampliación de esta imagen (Figura 13b) se puede observar la buena adherencia de las láminas de la Nu-6(2) con el polímero. Las Figuras 13c y d corresponden a cortes transversales de membranas con un 8 y un 15% de carga inorgánica, y en ellas se puede apreciar un aumento del contenido de cristales en la parte inferior del corte. Esto puede deberse a la mayor aglomeración entre partículas vecinas y a que éstas sedimenten más fácilmente a elevados porcentajes de carga.

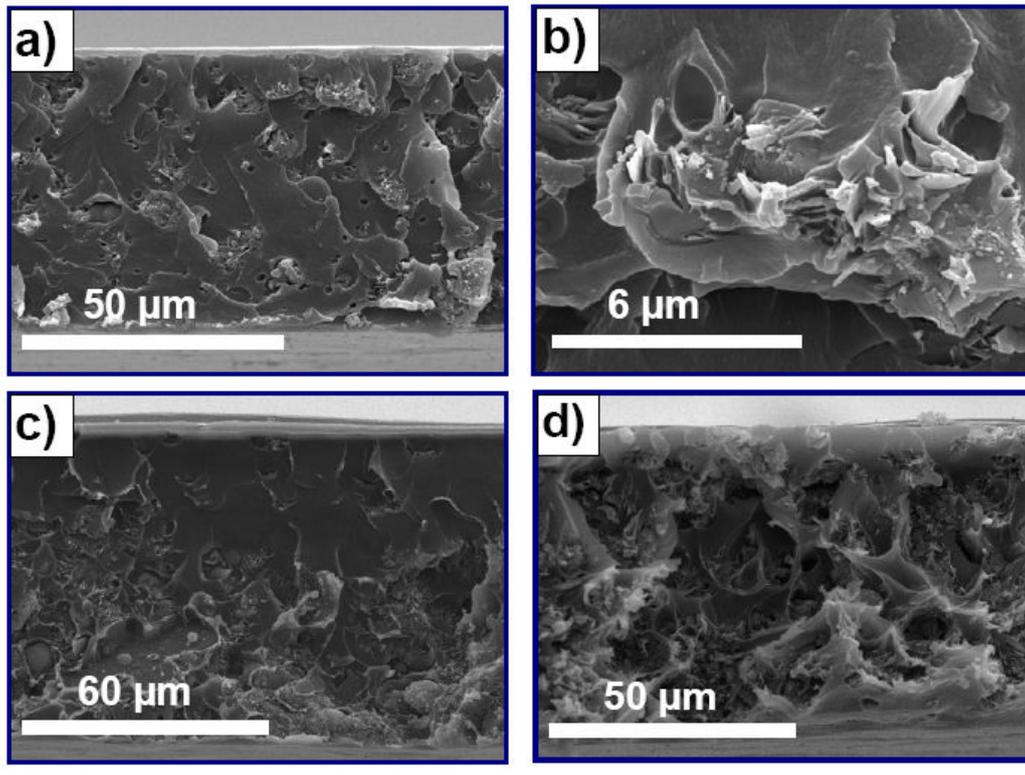


Figura 13. Imágenes de SEM de membranas híbridas Udel[®] con a) y b) 4%, c) 8% y d) 15% en peso nominal de Nu-6(2) exfoliada.

- **Microscopía electrónica de transmisión**

En la Figura 14 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la membrana Ud_4b. En la Figura 14a se observa que hay una buena dispersión del material inorgánico. La Figura 14b, ampliación de la imagen 14a, muestra como el polímero ha penetrado totalmente en el hueco existente entre los cristales parcialmente exfoliados. Se puede afirmar, por lo tanto, que hay una buena interacción entre el polímero y la zeolita Nu-6(2) sin que se observen huecos nanométricos.

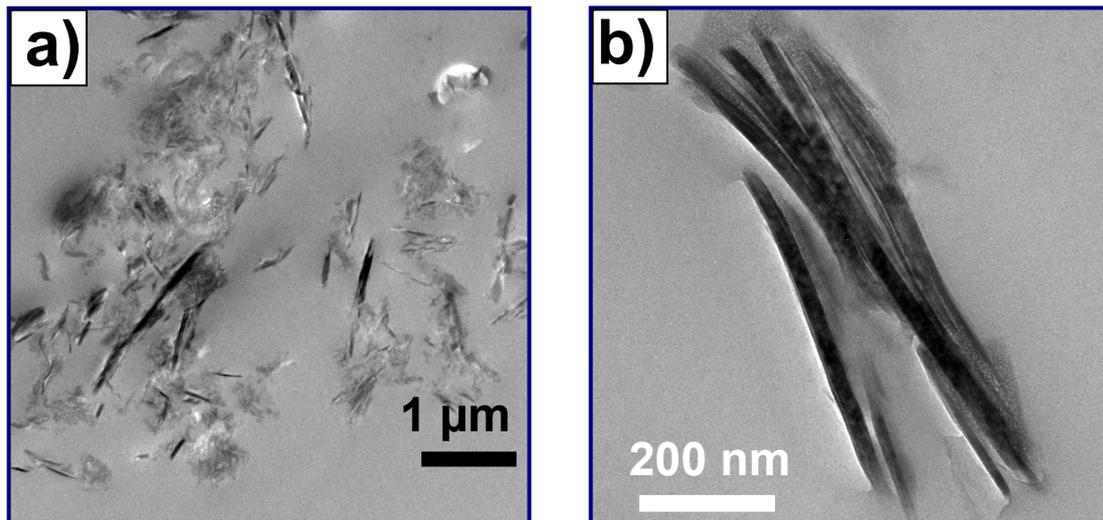


Figura 14. Imágenes de TEM de la membrana Ud_4b.

- Microscopía óptica

En la Figura 15 se muestran imágenes obtenidas por microscopía óptica de tres membranas híbridas de polisulfona Udel[®] con un 4, 8 y 15% de Nu-6(2) exfoliada (membranas Ud_4b, Ud_8a y Ud_15a). En todos los casos se observa una distribución homogénea de los cristales a lo largo de la sección horizontal, así como una menor cantidad de áreas sin cubrir por partículas (color más claro) al aumentar la cantidad de carga inorgánica en las mismas.

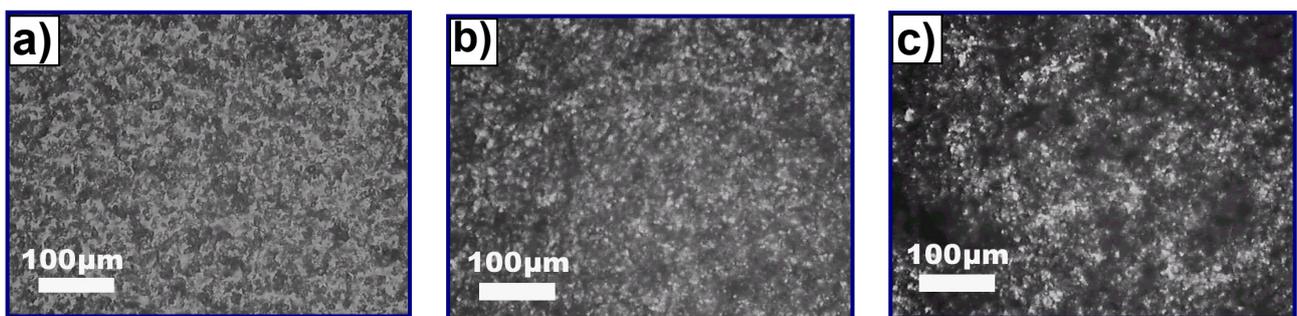


Figura 15. Imágenes de microscopía óptica de secciones horizontales de membranas híbridas de Udel[®] con a) 4%, b) 8% y c) 15% en peso de Nu-6(2) exfoliada.

- Calorimetría diferencial de barrido

Con los análisis DSC realizados se estudió el efecto que tiene la adición de la zeolita Nu-6(2) exfoliada en la temperatura de transición vítrea (T_g) de las membranas. Zornoza y cols. [16] observaron que en membranas híbridas preparadas con materiales inorgánicos calcinados, se producía un continuo aumento de esta temperatura conforme

se aumentaba la carga inorgánica adicionada a la matriz polimérica. En este caso no se observaron variaciones, obteniendo valores entorno a los 195 °C.

5.1.2 Resultados de separación de gases

Se analizaron en el módulo de permeación, descrito en el apartado 4, membranas de Udel[®] con diferentes cargas de Nu-6(2) de alta área superficial, así como dos membranas puramente poliméricas. En la Tabla 4 se indican los espesores de las membranas analizadas.

Tabla 4. Espesores de las membranas analizadas en el sistema de separación de gases.

Código	Espesor [μm]
Ud_4a	104
Ud_4c	94
Ud_8a	76
Ud_8c	71
Ud_15a	102
Ud_15c	103
Ud_25a	112
Ud_0a	78
Ud_0b	85

Los valores de permeabilidad de H_2 y CH_4 y sus correspondientes valores de selectividad obtenidos para estas membranas, se representan frente a los diferentes porcentajes de Nu-6(2) exfoliada en la Figura 16. Los valores determinados experimentalmente para las membranas preparadas sin carga inorgánica son similares a los publicados en la bibliografía por diferentes autores (Tabla 5), lo que refleja la exactitud del método experimental.

Tabla 5. Valores de permeabilidad de H_2 y selectividad H_2/CH_4 de membranas de polisulfona.

	Permeabilidad H_2 [Barrer]	Selectividad H_2/CH_4
Udel [®]	11,8	59,0
Ahn y cols. [17]	11,8	53,6
Mohr y cols. [18]	13,6	48,6
McHattie y cols. [19]	14,0	53,8

Se puede observar que se produce una disminución de las permeabilidades de H_2 y CH_4 en las membranas de hasta un 8% en peso de carga inorgánica, y un aumento en los valores de selectividad H_2/CH_4 . Este comportamiento puede explicarse mediante la

interpretación que Robeson hizo de la ecuación de Maxwell [9], mencionado en el apartado 3, ya que según esta ecuación (Ecuación 3), aunque la adición de la fase dispersa aumente el valor de selectividad del conjunto, en el caso de que la permeabilidad de la carga inorgánica sea menor que la del polímero, se producirá una disminución en la permeabilidad de la membrana híbrida. No se conocen los valores de permeabilidad de la zeolita, pero al ser un material con un tamaño muy pequeño de poro, es de esperar que este valor sea menor que el de la polisulfona Udel[®]. Este resultado sugiere una buena adherencia entre ambas fases.

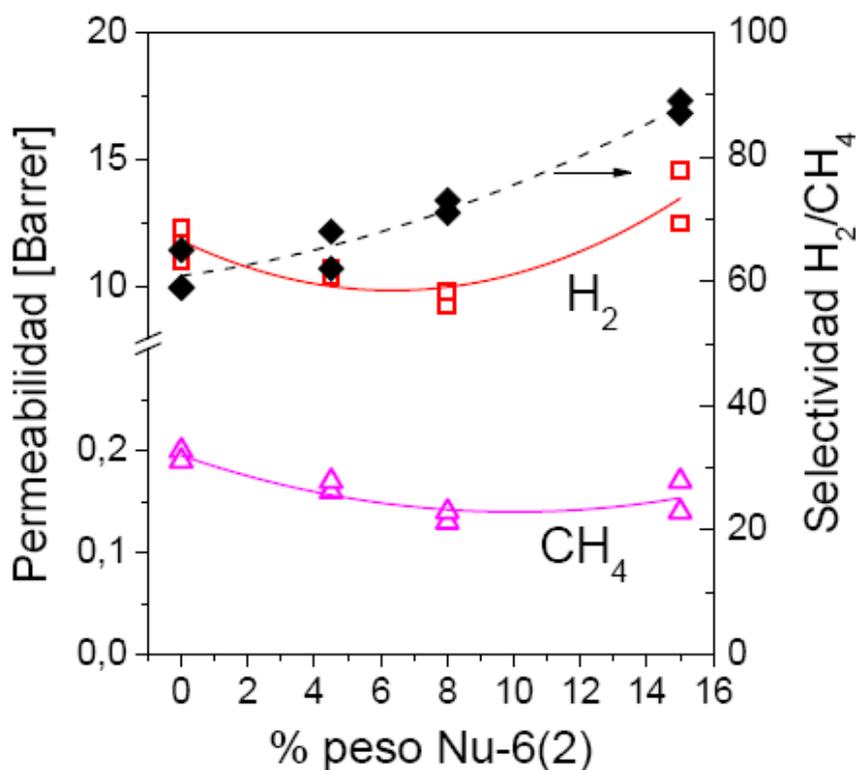


Figura 16. Permeabilidades de H₂ y CH₄ y selectividades de H₂/CH₄ de membranas híbridas Udel[®] y diferentes porcentajes en peso de Nu-6(2) exfoliada.

En las membranas con un porcentaje del 15% en peso, la permeabilidad de H₂ aumenta y la de CH₄ permanece constante, obteniéndose de esta forma valores de selectividad H₂/CH₄ superiores. Esto puede deberse a la formación de pequeños huecos entre algunos de los cristales de Nu-6(2) que se encuentran muy próximos en la parte inferior de la membrana. En las imágenes de SEM obtenidas en el apartado anterior de caracterización para una membrana con un 15% en peso de carga inorgánica (Figura 13d) se observaba aglomeración y sedimentación de las partículas.

En la Figura 17 se representan los esquemas de las membranas correspondientes a un 8% y un 15% de zeolita. En el primer caso se muestra que los cristales se distribuyen homogéneamente a lo largo de toda la sección transversal y están completamente rodeados de polímero (caso 1, morfología ideal de interfase polímero/zeolita, ver Anexo III). En el segundo esquema se pueden distinguir dos zonas, una inferior donde se encuentran las partículas más grandes, y otra superior con fracciones más finas. Esto es debido al proceso natural de evaporación del disolvente durante la formación de la misma [12]. En la zona inferior las moléculas de H_2 y CH_4 difunden más rápido y de manera menos selectiva debido a la creación de espacios libres de polímero entre los cristales de Nu-6(2). Sin embargo en la zona superior se produce una mayor selectividad a H_2 , ya que los cristales están totalmente rodeados por las cadenas de polisulfona.

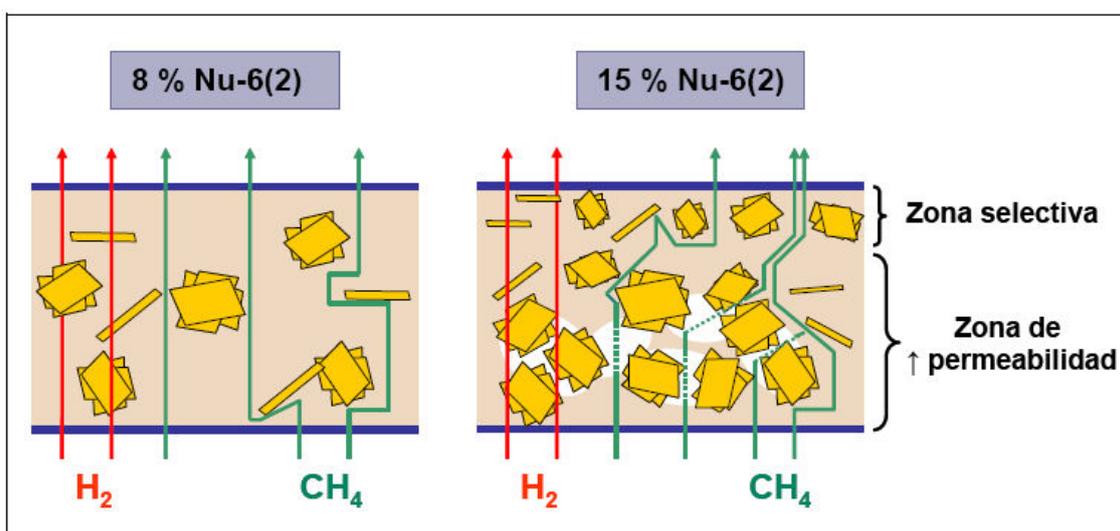


Figura 17. Esquema del efecto de la adición de cristales de Nu-6(2) exfoliada en la matriz de Udel®.

Se analizó una membrana con un 25% en peso de zeolita, obteniendo valores de selectividad H_2/CH_4 de 1, este valor tan bajo se debe a que al tener tanta carga inorgánica se forman huecos no selectivos interconectados a lo largo de toda la sección transversal de la misma.

5.2 MEMBRANAS HÍBRIDAS DE MATRIMID®

5.2.1 Caracterización

- Análisis termogravimétrico

En la Figura 18 se muestran los termogramas correspondientes a una membrana puramente polimérica y a la membrana Ma_15a (15% en peso de carga inorgánica). Estas membranas fueron tratadas previamente a 150 °C y vacío, y como se puede observar en las curvas obtenidas, mediante este tratamiento se eliminó totalmente el disolvente residual de las mismas.

La degradación de la poliimida se produce en tres etapas. En las dos primeras etapas no se observan grandes diferencias entre la membrana polimérica y la híbrida, obteniéndose la primera una temperatura DTG máxima de 521 °C y la segunda a 600 °C. En el tercer escalón se observa una disminución en la temperatura DTG de la membrana híbrida respecto a la membrana polimérica, desde 704 °C hasta 675 °C. También se observa una disminución en la temperatura final de descomposición, que se produce a 810 °C en la membrana polimérica y a 750 °C en la membrana mixta. El tratamiento térmico de las poliimididas implica reacciones de entrecruzamiento debidas a la recombinación y adición a los anillos de benceno de radicales formados por reacciones en cadena. La presencia de los cristales de zeolita exfoliada puede dificultar este entrecruzamiento y ser la causa de estas disminuciones de temperatura.

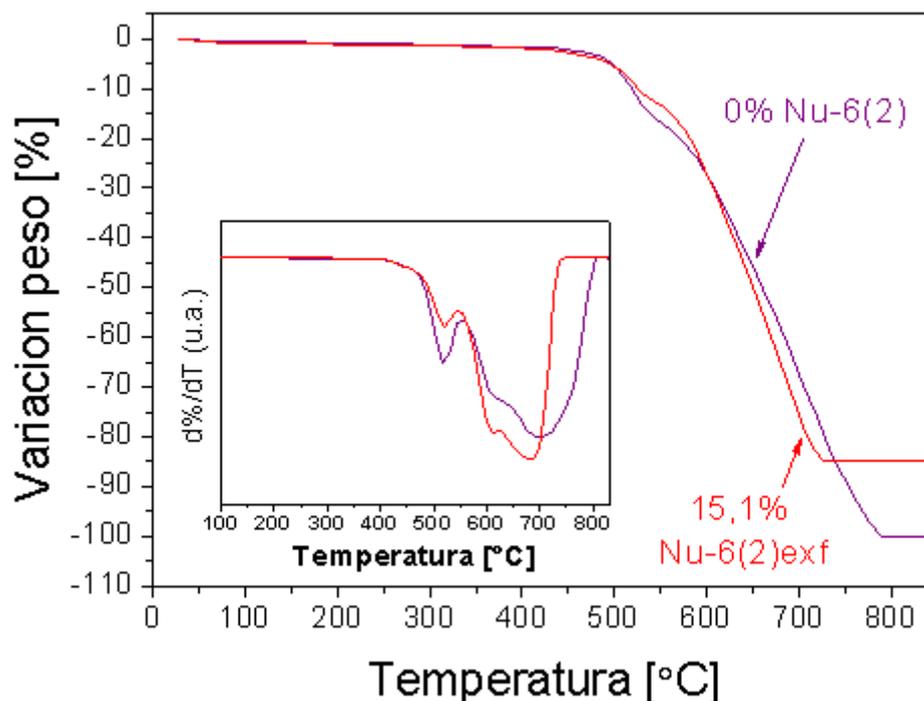


Figura 18. Análisis termogravimétrico de una membrana híbrida de Matrimid® y una membrana híbrida con un 15,1% en peso de Nu-6(2) exfoliada.

Al igual que con las membranas híbridas de Udel®, se determinaron las cantidades de Nu-6(2) exfoliada mediante TG de varias membranas, los cuales se muestran en la Tabla 6, junto con los porcentajes en peso nominales y el error relativo calculado según la Ecuación 5, para cada una de las membranas analizadas.

Tabla 6. Porcentajes en peso nominales y obtenidos por TG de algunas membranas híbridas Matrimid® - Nu-6(2) exfoliada y % de error relativo.

% nominal Nu-6(2)	% Nu-6(2) TG	% error rel.
4,26	4,62	7,79
8,16	7,77	4,87
15,09	15,08	0,07

- Espectrometría infrarroja

En la Figura 19 se muestran los espectros ATR-FTIR de las membranas híbridas Ma_4a, Ma_8a y Ma_15a. En la Tabla 7 se recogen las principales absorbancias correspondientes a la poliimida. Se observa la aparición de los picos correspondientes a las vibraciones Si-O-Si (1060 cm^{-1}) conforme se aumenta la carga de Nu-6(2) exfoliada, aunque no existe evidencia de que se produzcan interacciones por puentes de hidrógeno entre los grupos OH de la superficie de la zeolita y el grupo aril éter del polímero.

Tabla 7. Principales picos de absorción del espectro ATR-FTIR de la Matrimid®.

Vibraciones	Matrimid® [cm ⁻¹]
Deformación anillo imida	720
C-H (flexiones asimétricas)	832, 851, 872
C-C (estiramiento)	1013, 1080, 1103
C-N (alargamiento)	1352
C=O (alargamiento simétrico)	1720
C=O (alargamiento asimétrico)	1780

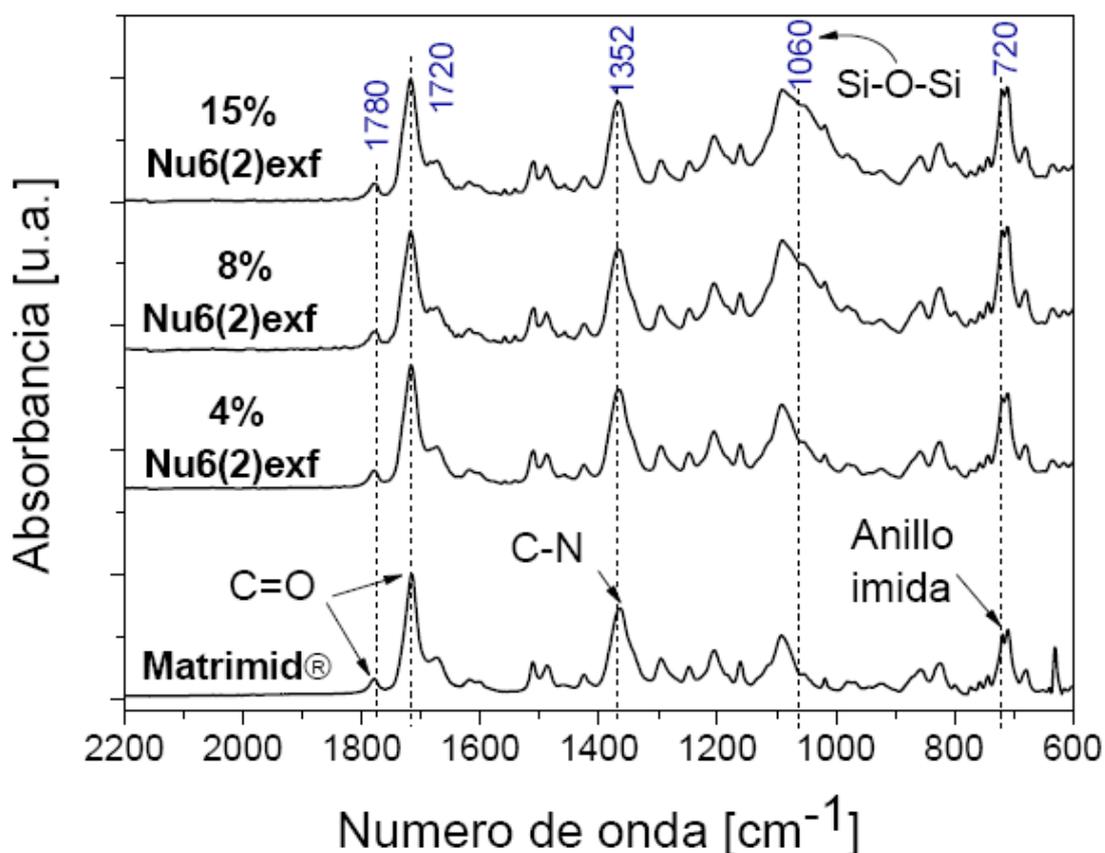


Figura 19. Espectro FTIR de membranas híbridas de Matrimid® con Nu-6(2) exfoliada.

- Microscopía electrónica de barrido

Se analizaron mediante SEM los cortes transversales de las membranas híbridas Ma_4a, Ma_8a y Ma_15a (Figura 20). En todas se observa buena distribución de las partículas inorgánicas a lo largo de toda la sección. En la Figura 20b, se muestra una ampliación de la imagen 20a con la cual se pone de manifiesto la buena adherencia polímero – zeolita, consecuencia de la hidrofobicidad de estos dos materiales. En el caso de la membrana preparada con un 15% de zeolita exfoliada existe una ligera

deposición de mayor cantidad de cristales en su parte inferior, al igual que ocurre en las membranas híbridas de polisulfona Udel[®] - Nu-6(2) exfoliada.

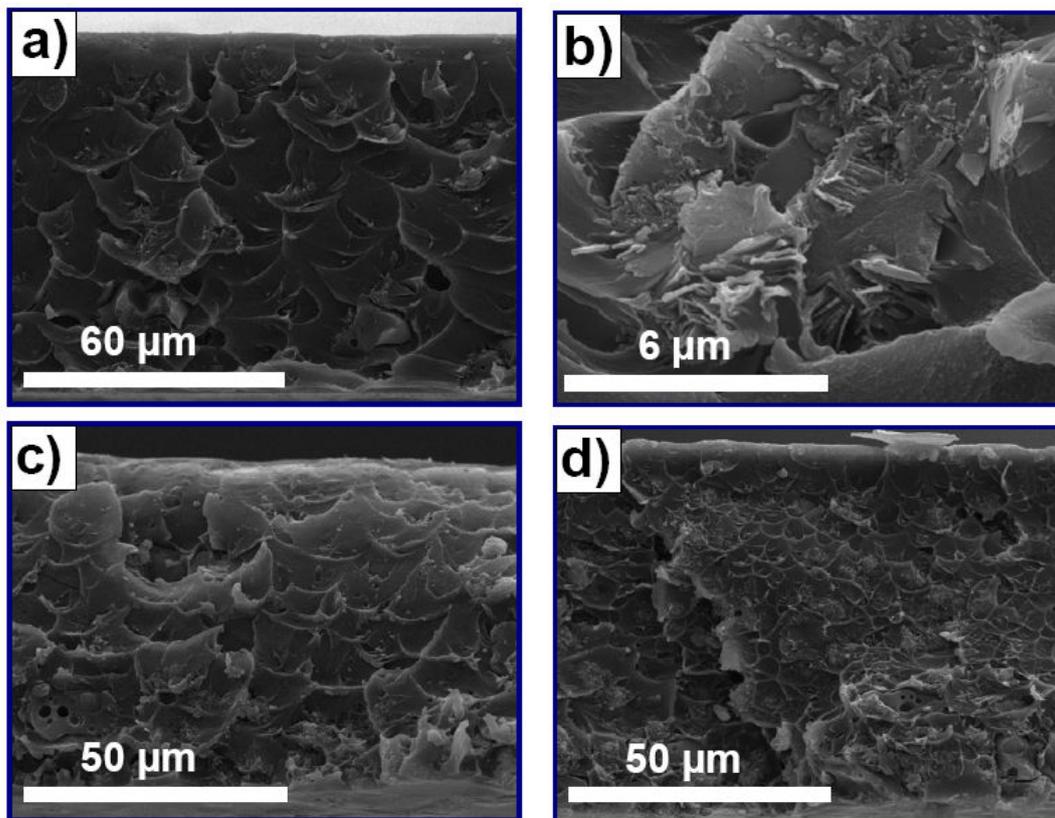


Figura 20. Imágenes de SEM de membranas híbridas Matrimid[®] con a) y b) 4%, c) 8% y d) 15% en peso de Nu-6(2) exfoliada.

- Microscopía óptica

En la Figura 21 se muestran imágenes obtenidas por microscopía óptica de tres membranas híbridas de poliimida Matrimid[®] con un 4, 8 y 15% de Nu-6(2) exfoliada (membranas Ma_4a, Ma_8a y Ma_15a). Al igual que en las membranas híbridas de polisulfona, en todos los casos se observa una distribución homogénea de los cristales a lo largo de la sección horizontal, y una menor cantidad de áreas sin cubrir por partículas (color más claro) conforme se aumenta la cantidad de zeolita exfoliada en las mismas.

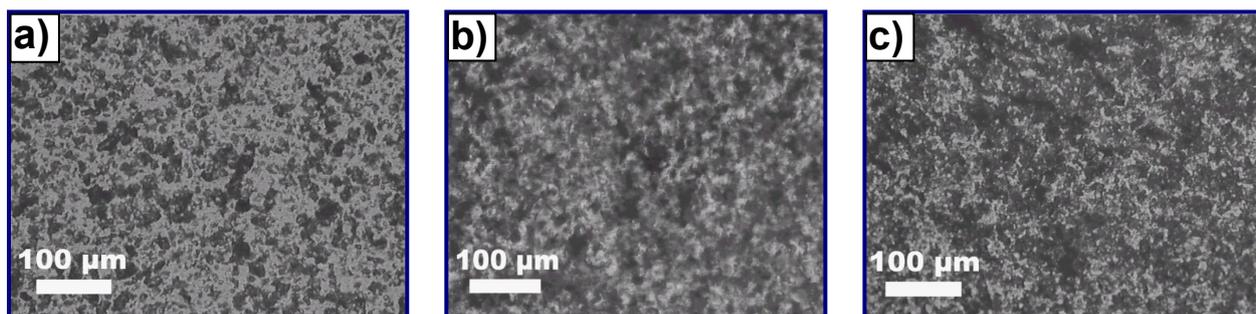


Figura 21. Imágenes de microscopía óptica de secciones horizontales de membranas híbridas de Matrimid® con a) 4%, b) 8% y c) 15% en peso de Nu-6(2) exfoliada.

- Calorimetría diferencial de barrido

Al igual que en las membranas de polisulfona, con los análisis DSC realizados no se observaron variaciones en la temperatura de transición vítrea (T_g) al adicionar la zeolita Nu-6(2) exfoliada en las membranas de Matrimid®, cuyo valor es 313 °C.

5.2.2 Resultados de separación de gases

Se analizaron membranas de Matrimid® con diferentes cargas de Nu-6(2) exfoliada y membranas puramente poliméricas, cuyos espesores se detallan en la Tabla 8.

Tabla 8. Espesores de las membranas analizadas en el sistema de separación de gases.

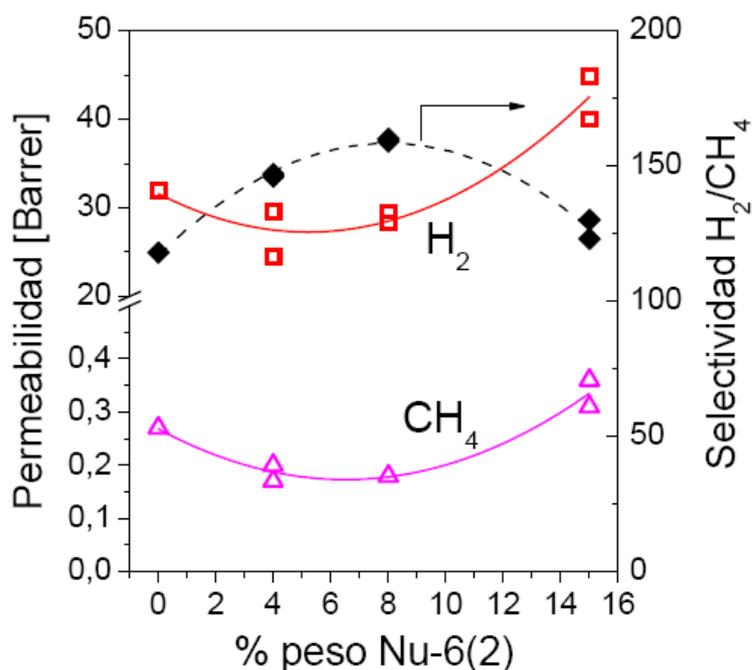
Código	Espesor [μm]
Ma_4a	91
Ma_4c	109
Ma_8a	93
Ma_8c	100
Ma_15a	115
Ma_15c	126
Ma_0a	97

En la Figura 22 se muestran los valores obtenidos de permeabilidad de H_2 y CH_4 y sus correspondientes valores de selectividad frente a los diferentes porcentajes de Nu-6(2) exfoliada. Al igual que en el caso de la polisulfona, los valores experimentales de permeabilidad a H_2 y selectividad H_2/CH_4 obtenidos para las membranas puramente poliméricas, son similares a los publicados en la bibliografía, estos se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores de permeabilidad de H₂ y selectividad H₂/CH₄ de membranas de poliimida.

	Permeabilidad H ₂ [Barrer]	Selectividad H ₂ /CH ₄
Matrimid [®]	31,9	118,0
Zhang y cols. [20]	17,5	83,3
Hosseini y cols. [21]	27,2	129,3
Shao y cols. [22]	23,7	124,7

Para las membranas preparadas con porcentajes entre el 4 y 8 % se aprecia una ligera disminución de la permeabilidad de H₂ y CH₄ y un aumento de la selectividad H₂/CH₄. Este podría deberse, bien a que la permeabilidad de H₂ de la Nu-6(2) sea ligeramente menor a la de la poliimida Matrimid[®], o bien a que se produzca un contacto sin huecos entre ambas fases debido a su naturaleza hidrofóbica (caso 1, morfología ideal).

**Figura 22.** Permeabilidades de H₂ y CH₄ y selectividades de H₂/CH₄ de membranas híbridas Matrimid[®] y diferentes porcentajes en peso de Nu-6(2) exfoliada.

En las membranas preparadas con un 15% aumentan las permeabilidades de H₂ y CH₄, ya que, al igual que se mostraba en el esquema de la Figura 17 para las membranas de polisulfona, se produce deposición de las partículas inorgánicas, distinguiéndose dos zonas, una inferior donde se encuentran las partículas más grandes, en la cual las moléculas difunden de forma menos selectiva y una superior, más selectiva, ya que las partículas inorgánicas están rodeadas completamente por el polímero. En este caso, se produce un aumento de la permeabilidad a CH₄ que no se observaba en las membranas

de polisulfona, lo que hace que los valores de selectividad H_2/CH_4 permanezcan prácticamente iguales a los obtenidos para las membranas sin carga inorgánica, esto puede deberse a una mayor presencia de huecos no selectivos que producen un aumento de la difusión del CH_4 .

5.3 COMPARACIÓN DE MEMBRANAS EN LA SEPARACIÓN DE GASES

En la Tabla 10 se recoge una comparativa de los valores máximos obtenidos experimentalmente en este proyecto frente a los valores obtenidos en otros trabajos de investigación:

Tabla 10. Valores de permeabilidad de H_2 y selectividad H_2/CH_4 de membranas híbridas.

	Permeabilidad H_2 [Barrer]	Selectividad H_2/CH_4
Udel [®] - 15% Nu-6(2)	12,5	89
Matrimid [®] - 8% Nu-6(2)	28,3	160
Polisulfona - 20% zeolita 13X (Gür y cols. [23])	14,7	45,9
Polisulfona - 30,7% nanopartículas de sílice (Ahn y cols. [17])	32,3	29,4
Poliimida - 20% nanopartículas de ZSM-5 mesoporosa (Zhang y cols. [20])	22,2	169,8

Para las membranas de Udel[®] se obtuvo un valor máximo de selectividad H_2/CH_4 de 89, con cargas del 15% en peso de Nu-6(2) exfoliada, y un ligero aumento en el valor de permeabilidad de H_2 respecto al polímero puro, para el cual se obtenía un valor de 11,8 barrer. Con cantidades menores de carga inorgánica, se obtienen valores mucho mayores de selectividad H_2/CH_4 que los determinados por Gür y cols. [23] y Ahn y cols. [17] en membranas híbridas similares de polisulfona, aunque los valores de permeabilidad de H_2 obtenidos son algo más bajos.

En el caso de las membranas de Matrimid[®], los valores máximos de selectividad se obtienen con cargas de un 8% en peso de Nu-6(2) exfoliada, siendo el valor máximo encontrado 160. Se produce una ligera disminución en el valor de permeabilidad de H_2 de estas membranas con respecto al determinado para las membranas puramente poliméricas, de 31,9 a 28,3 barrer. En este caso, se obtienen valores similares de

selectividad H_2/CH_4 y permeabilidad de H_2 , que los obtenidos en membranas híbridas de poliimida por Zhang y cols. [20], pero con cantidades menores de material inorgánico adicionado (ver Tabla 10).

6 CONCLUSIONES

Las conclusiones generales de este proyecto son las siguientes:

- Es factible preparar membranas híbridas con los polímeros comerciales Udel[®] y Matrimid[®] y la zeolita Nu-6(2) de alta área superficial.
- Se observa una buena adherencia entre el material inorgánico y los polímeros empleados debido a la naturaleza hidrofóbica de la zeolita Nu-6(2).
- Para bajos porcentajes en peso de carga inorgánica se obtiene una distribución homogénea de ésta en la matriz polimérica, tanto en la sección transversal como horizontal. Al aumentar los porcentajes, se observa una ligera deposición de las partículas en la parte inferior de las membranas.
- El sistema de separación de gases diseñado permite determinar con éxito los valores de permeabilidad de H₂ y CH₄ y sus correspondientes valores de selectividad de las membranas preparadas.
- Las membranas híbridas de Udel[®] preparadas con porcentajes de zeolita Nu-6(2) exfoliada de hasta un 8% en peso muestran un aumento de la selectividad con respecto al polímero puro para la mezcla H₂/CH₄ sin una gran reducción en la permeabilidad de H₂. Se obtiene un valor máximo de selectividad de 89 para las membranas preparadas con un 15% en peso, en estas la permeabilidad de H₂ aumenta, mientras que la permeabilidad de CH₄ se mantiene prácticamente constante.
- En el caso de las membranas de Matrimid[®] de hasta un 8% en peso de carga adicionada se observa una disminución de las permeabilidades de H₂ y CH₄ con respecto a la poliimida pura, obteniéndose el máximo valor de selectividad (160) para este porcentaje. En las membranas preparadas con 15% en peso, se produce un aumento tanto de la permeabilidad de H₂ como la de CH₄, obteniéndose valores de selectividad similares a los del polímero puro.

- Adicionando porcentajes menores de carga inorgánica se obtienen valores de selectividad H_2/CH_4 mayores en el caso de las membranas híbridas de Udel[®] y similares en las membranas híbridas de Matrimid[®] comparados con los publicados por otros autores.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gorgojo, P.; Galve, A.; Uriel, S.; Téllez, C.; Coronas, J.; "Direct exfoliation of layered zeolite Nu-6(1)" *Micro. Meso. Mater.* 2011, 142, 122-129.
- [2] Lonsdale, H. K., "What is a membrane" *J. Membr. Sci.* 1987, 34, 125-126.
- [3] Osada, Y.; Nakagawa, T. "Membrane science and technology" Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
- [4] Tesis doctoral. Macanás, J. "Desarrollo de nuevas membranas compuestas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas". Universidad Autónoma de Barcelona, 2006.
- [5] Hernández, A.; Tejerina, F.; Arribas, J. I.; Martínez, L.; Martínez, F. "Microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa" Universidad de Murcia: 1990. Secretariado de Publicaciones e Intercambio Científico.
- [6] Strathmann, H., "Membrane separation processes", *J. Memb. Sci.*, 9 (1981).
- [7] Hwang, S.I., Kammermeyer, K., "Membranes in separation", in "Techniques of chemistry", vol. VIII, Krieger Pub. Co., Malabar, Florida, EEUU (1984).
- [8] Kulprathipanja, S., "Mixed matrix membrane development." in "Advanced membrane technology", Li, N. N.; Drioli, E.; Ho, W. S. W.; Lipscomb, G. G., Eds. New York Acad Sciences: New York, 2003; 984, 361-369.
- [9] Robeson, L. M., "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes" *J. Membr. Sci.* 1991, 62, 165-185.
- [10] Robeson, L. M., "The upper bound revisited" *J. Membr. Sci.* 2008, 320, 390-400.
- [11] Chung, T. S.; Jiang, L. Y.; Li, Y.; Kulprathipanja, S., "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation" *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32, 483-507.
- [12] Zimmerman, C. M.; Singh, A.; Koros, W. J., "Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations" *J. Membr. Sci.* 1997, 137, 145-154.
- [13] Sen, D.; Kalipcilar, H.; Yilmaz, L., "Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes" *J. Membr. Sci.* 2007, 303, 194-203.
- [14] Vu, D. Q.; Koros, W. J.; Miller, S. J., "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves - II. Modeling permeation behavior" *J. Membr. Sci.* 2003, 211, 335-348.

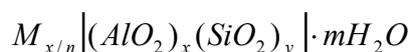
- [15] Khan, A. L.; Cano-Odena, A.; Gutierrez, B.; Minguillon, C.; Vankelecom, I. F. J., "Hydrogen separation and purification using polysulfone acrylate-zeolite mixed matrix membranes" *J. Membr. Sci.* 350, 340-346.
- [16] Zornoza, B.; Irusta, S.; Tellez, C.; Coronas, J., "Mesoporous silica sphere-polysulfone mixed matrix membranes for gas separation". *Langmuir* 2009, 25, 5903-5909.
- [17] Ahn, J.; Chung, W.-J.; Pinnau, I.; Guiver, M. D., "Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation" *J. Membr. Sci.* 2008, 314, 123-133.
- [18] Mohr, J. M.; Paul, D. R.; Pinnau, I.; Koros, W. J., "Surface fluorination of polysulfone asymmetric membranes and films" *J. Membr. Sci.* 1991, 56, 77-98.
- [19] McHattie, J. S.; Koros, W. J.; Paul, D. R., "Gas-transport properties of polysulfones.1. Role of symmetry of methyl-group placement on bisphenol rings" *Polymer* 1991, 32, 840-850.
- [20] Zhang, Y.; Balkus Jr, K. J.; Musselman, I. H.; Ferraris, J. P., "Mixed-matrix membranes composed of Matrimid[®] and mesoporous ZSM-5 nanoparticles" *J. Membr. Sci.* 2008, 325, 28-39.
- [21] Hosseini, S. S.; Teoh, M. M.; Chung, T. S., "Hydrogen separation and purification in membranes of miscible polymer blends with interpenetration networks" *Polymer* 2008, 49, 1594-1603.
- [22] Shao, L.; Liu, L.; Cheng, S. X.; Huang, Y. D.; Ma, J., "Comparison of diamino cross-linking in different polyimide solutions and membranes by precipitation observation and gas transport" *J. Membr. Sci.* 2008, 312, 174-185.
- [23] Gür, T. M., "Permselectivity of zeolite filled polysulfone gas separation membranes" *J. Membr. Sci.* 1994, 93, 283-289.
- [24] Whittam, T. V., US Pat. 1983, 4, 397-825.
- [25] Zanardi, S.; Alberti, A.; Cruciani, G.; Corma, A.; Fornes, V.; Brunelli, M., "Crystal structure determination of zeolite Nu-6(2) and its layered precursor Nu-6(1)" *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 4933-4937.
- [26] Lake, I. J. S.; T.V., W. US Pat. 4 400 572. 1983.
- [27] Corma, A.; Botella, P.; Mitchell, C., "Replacing HCl by solid acids in industrial processes: synthesis of diamino diphenyl methane (DADPM) for producing polyurethanes" *Chem. Commun.* 2004, 2008-2010.

- [28] Lima, S.; Pillinger, M.; Valente, A. A., "Dehydration of D-xylose into furfural catalysed by solid acids derived from the layered zeolite Nu-6(1)" *Catal. Commun.* 2008, 9, 2144-2148.
- [29] Wang, Y. X.; Gies, H.; Lin, J. H., "Crystal structure of the new layer silicate RUB-39 and its topotactic condensation to a microporous zeolite with framework type RRO" *Chem. Mat.* 2007, 19, 4181-4188.
- [30] Maheshwari, S.; Jordan, E.; Kumar, S.; Bates, F. S.; Penn, R. L.; Shantz, D. F.; Tsapatsis, M., "Layer structure preservation during swelling, pillaring, and exfoliation of a zeolite precursor" *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 1507-1516.

8 ANEXOS

ANEXO I. La zeolita Nu-6(2)

El término “zeolita” fue utilizado inicialmente para referirse a una familia de silicoaluminatos naturales que presentaban propiedades particulares como el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. De ahí el origen de la palabra zeolita, compuesta por dos palabras griegas; zeo: *que hierve* y lithos: *piedra*. Estos minerales presentan características estructurales comunes y constan de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 unidos entre sí mediante átomos de oxígeno compartidos. En las zeolitas más comunes T representa a los elementos silicio y aluminio. El aluminio en los tetraedros AlO_4 es trivalente y por tanto el conjunto presenta cargas negativas que deben ser compensadas por cationes intercambiables. Estos generalmente se encuentran junto con las moléculas de agua ocupando el espacio intracrystalino. La fórmula química de estos silicoaluminatos por celda unidad puede expresarse del siguiente modo:



donde M es un catión de valencia n, m es el número de moléculas de agua y la suma de x e y indica el número de tetraedros por celda unidad.

El conjunto presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares (estructura microporosa) con una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa.

La formación de zeolitas, tanto en la naturaleza como en el laboratorio, tiene lugar en condiciones en las que el agua está presente en grandes cantidades, a menudo a elevadas temperaturas y por lo tanto, bajo condiciones hidrotermales. La síntesis se produce a pH elevado y bajo condiciones de sobresaturación y da lugar a estructuras metaestables que bajo determinadas condiciones pueden transformarse en otros tipos de zeolitas termodinámicamente más estables.

Dentro del amplio grupo de las zeolitas se encuentran algunas pocas cuya estructura final se obtiene por calcinación de un intermedio denominado precursor zeolítico laminar. Los precursores zeolíticos laminares están formados por láminas individuales separadas unas de otras por cationes y moléculas de solvatación que permiten procesos

de hinchamiento, pilareado o exfoliación tal y como se representa en el esquema de la Figura 23. La calcinación de estos materiales produce la estructura tridimensional clásica de las zeolitas como consecuencia de la unión de las láminas mediante grupos O-T-O.

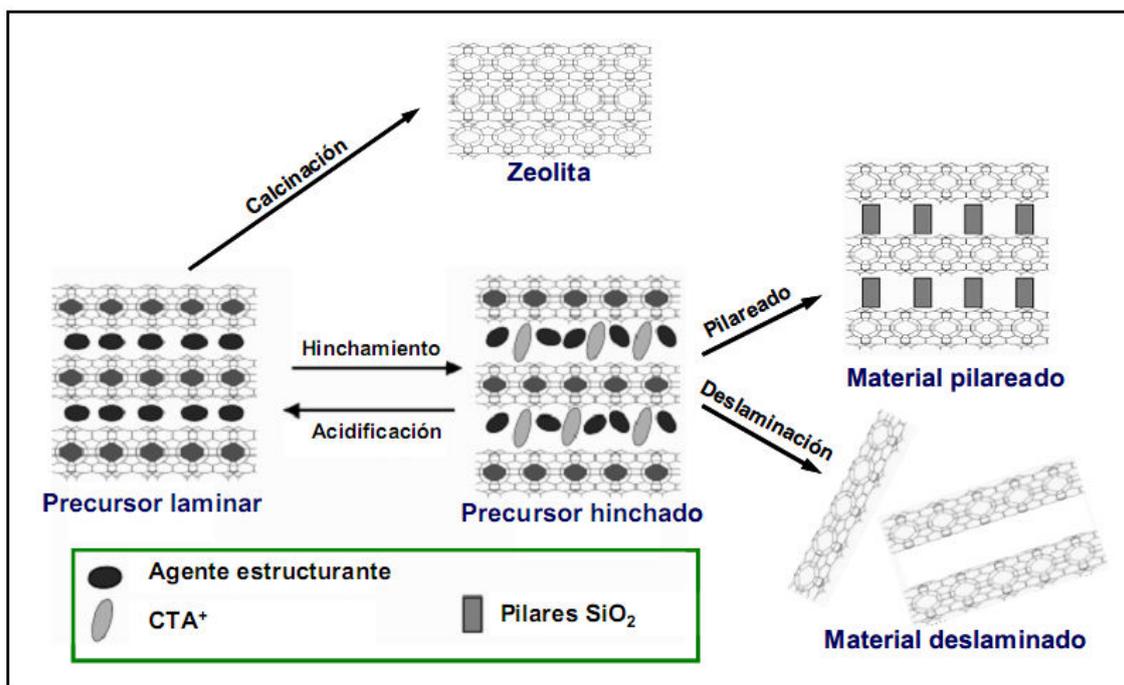


Figura 23. Esquema de obtención de zeolitas, materiales pilareados y deslaminados a partir de un precursor laminar como por ejemplo Nu-6(1).

- Precursor Nu-6(1) y zeolita Nu-6(2)

La síntesis del precursor zeolítico laminar Nu-6(1) y la zeolita Nu-6(2) fue publicada a principio de la década de los 80 por Whittam [24]. Se basa en el uso de 4,4'-bipiridina como agente estructurante. El precursor Nu-6(1) está formado por capas de tetraedros [SiO₄] y [SiO₃OH] entre las que se encuentran las moléculas de 4,4'-bipiridina [25] (ver Figura 24). La zeolita Nu-6(2) se obtiene eliminando las moléculas de agente estructurante mediante calcinación y tiene una estructura de tipo NSI cuya fórmula es Si₂₄O₄₈. Esta zeolita presenta canales compuestos por anillos de 8 y 5 miembros a lo largo de la dirección [010] tal y como se muestra en la Figura 24b y c. Zanardi y cols. [25] encontraron que los anillos de 8 miembros son de dos tipos (A y B) y presentaron las distancias entre los átomos de oxígeno de cada uno de ellos. Éstas se recogen en la Tabla 11.

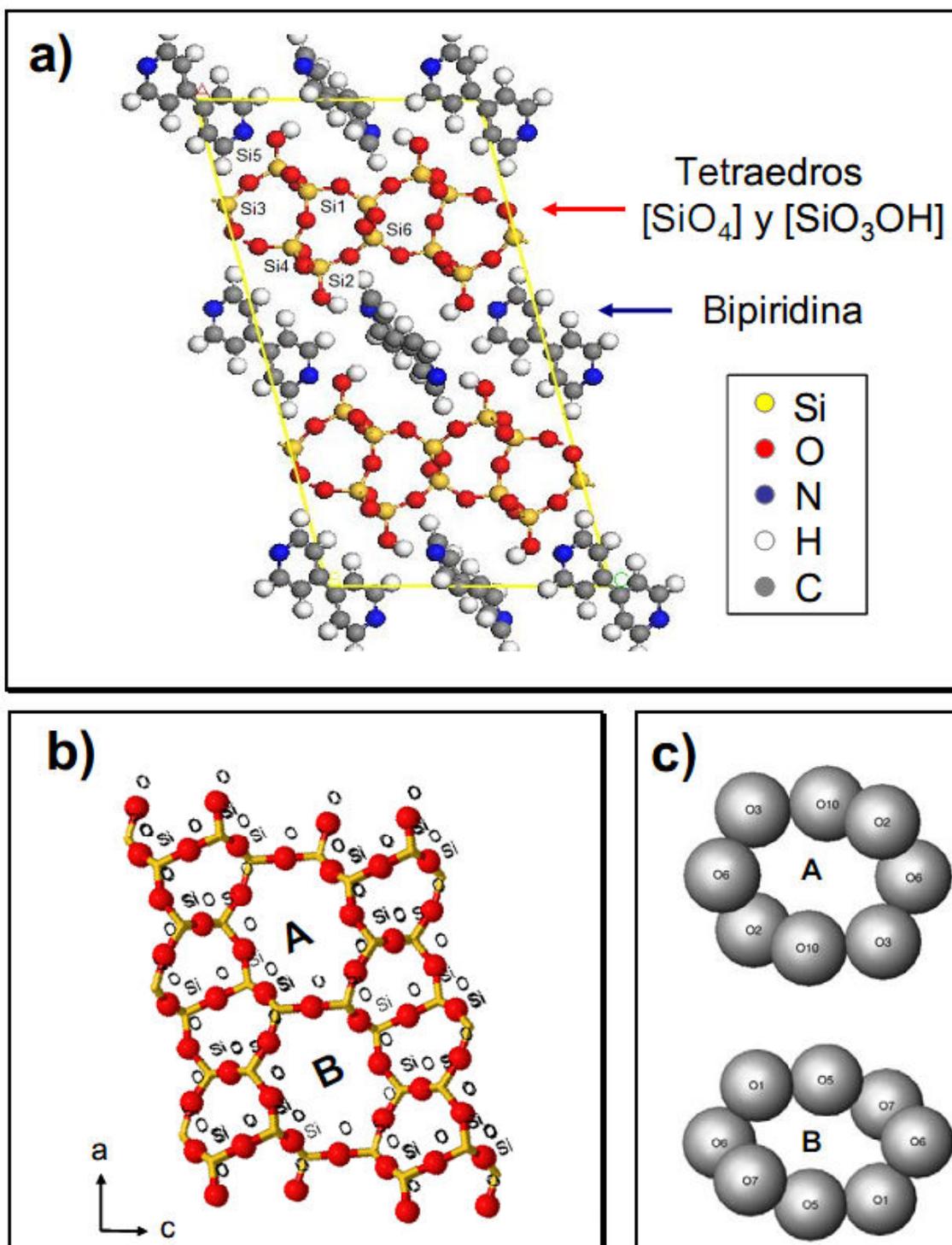


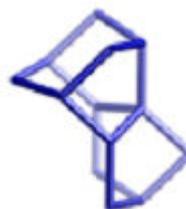
Figura 24. a) Estructura del precursor Nu-6(1) a través de la dirección [001], b) estructura de la zeolita Nu-6(2) a través de la dirección [010] que presenta dos tipos de poros (A y B) (c) cuyas dimensiones se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Distancias entre átomos de O de los canales de 8 miembros [Å] de la Figura 24b y c.

Canal A			
O10-O10	O6-O6	O3-O3	O2-O2
3,6	4,3	4,0	3,2
Canal B			
O5-O5	O6-O6	O1-O1	O7-O7
2,4	4,8	3,5	3,0

A continuación se presentan algunos de los parámetros de la estructura:

- Grupo espacial: C12/m1
- Sistema: monoclinico
- Parámetros de celda:
 - $a = 14,1287 \text{ \AA}$, $b = 5,2535 \text{ \AA}$ y $c = 8,9277 \text{ \AA}$
 - $\alpha = 90,0^\circ$, $\beta = 105,37^\circ$ y $\gamma = 90,0^\circ$
 - Volumen = $638,96 \text{ \AA}^3$
- Densidad estructural: $18,8 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$
- Tamaño de los anillos (nº de átomos T, Si ó Al): 8, 6 y 5
- Sistema de canales: 2 dimensiones
- Unidades de construcción secundarias: 5-1
- Unidades de construcción primarias: cas (12 átomos T) y bik (13 átomos T)

*cas**bik*

A partir de la zeolita Nu-6(2) y su precursor laminar se pueden preparar un gran número de catalizadores por intercambio iónico o impregnación por cationes para reacciones con hidrocarburos [24]. Estos catalizadores pueden emplearse en diferentes procesos como el desparafinado, el desproporcionado y la isomerización catalítica de alcanos y alquilbencenos. La Nu-6(2) en particular muestra una gran actividad catalítica en la isomerización de xilenos [24, 26] y se ha estudiado como alternativa al HCl en la producción de poliuretanos [27] y en la ciclodeshidratación en fase líquida del monosacárido xilosa a furfural [28]. Su aplicación es la preparación de membranas híbridas para la separación de gases debido a su tamaño de poro pequeño y su hábito de crecimiento laminar [29] y se obtiene tras someter a un proceso de calcinación al precursor Nu-6(1) a $580 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de calentamiento de $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y manteniendo

esta temperatura entre 2 y 4 horas, produciéndose la aproximación de las láminas del precursor zeolítico que colapsan y forman puentes O-T-O.

- **Obtención de Nu-6(2) exfoliada**

Los procesos de hinchamiento y deslaminación de los precursores laminares normalmente se llevan a cabo en exceso de cationes de surfactante y a altos valores de pH y temperatura, que no sólo son responsables de la irreversibilidad del hinchamiento sino también de la disolución de cantidades significativas de precursor zeolítico y la posible formación del subproducto mesoporoso MCM-41 [30]. Como consecuencia se obtiene un bajo rendimiento de todo el proceso de deslaminación en términos de sólido recolectado y quizás de área superficial conseguida. En el trabajo de investigación del CREG [1], se ha realizado un estudio de las condiciones de intercambio iónico de la zeolita Nu-6(1). Para ello se ha seguido la desorción de las moléculas 4,4'-bipiridina mediante espectroscopía de UV en el proceso de intercambio con iones Na^+ y CTA^+ a diferentes condiciones de pH y temperatura. Además se han identificado las condiciones de obtención de Nu-6(2) de alta área superficial, denominada Nu-6(2) exfoliada, sin el paso previo de hinchamiento. Cuando se lleva a cabo el tratamiento con CTA^+ en condiciones de pH en torno a 9 (atamponado con una disolución de aminoácido) y a 80 °C para varios precursores con diferente relación Si/Al no se observa el intercambio de estas especies por la bipiridina presente en la Nu-6(1). Sin embargo sí se genera un aumento del área superficial como consecuencia de un proceso de exfoliación parcial hasta valores en torno a 300 m²/g manteniendo las propiedades estructurales de la Nu-6(2).

Las muestras tratadas con cationes CTA^+ se sometieron a un baño de ultrasonidos de una potencia de 60W durante 20 minutos. El material obtenido fue calcinado en las mismas condiciones en que se obtiene la zeolita Nu-6(2) a partir de Nu-6(1), es decir, a 580 °C con una rampa de calentamiento de 1 °C/min y manteniendo a la temperatura máxima al menos 2 horas.

ANEXO II. Procesos comercializados basados en la tecnología de membranas.

Proceso de separación	Fuerza impulsora	Tamaño crítico de separación	Principal aplicación
Separación de gases	Presión	< 1 nm	Separación de gases
	Concentración		
Pervaporación	Concentración	< 1 nm	Separación de volátiles
	Temperatura		
Diálisis	Concentración	< 2 nm	Separación de micro-solutos y sales de soluciones macromoleculares
Electrodiálisis	Potencial eléctrico	< 2 nm	Separación de iones del agua y solutos no iónicos
Electrofiltración	Potencial eléctrico	< 1 nm	Separación de especies iónicas
Ósmosis inversa	Presión (10-100 bar)	< 2 nm	Desalinización de agua de mar
	Concentración		
Nanofiltración	Presión (10 – 60 bar)	1 – 5 nm	Separación de compuestos orgánicos pequeños e iones multivalentes
Ultrafiltración	Presión (2 - 10 bar)	5 - 100 nm	Separación de soluciones macromoleculares
Microfiltración	Presión (< 2 bar)	0,1 – 10 µm	Clarificación y esterilización de soluciones
Destilación con membranas	Temperatura	10 – 100 nm	Separación de H ₂ O de solutos no volátiles
Membranas líquidas	Concentración	10 – 100 nm	Separación de iones y solutos de soluciones acuosas
	pH		

ANEXO III. Casos de interfase polímero/partícula en membranas híbridas

Una de las variables más importantes a tener en cuenta a la hora de seleccionar una combinación polímero-material inorgánico para la preparación de membranas híbridas de calidad es la adhesión entre las dos fases. En la siguiente figura (Figura 25) se muestran cuatro casos de interfase polímero/partícula:



Figura 25. Esquema a escala nanométrica de varias morfologías de membranas híbridas [11].

El caso 1 representa la morfología ideal, las partículas inorgánicas están completamente rodeadas por las cadenas poliméricas y adheridas a ellas. El caso 2 muestra la situación en la que se forman huecos entre ambas fases, esto es habitual cuando se trabaja con polímeros termorrígidos, debido a la baja movilidad de las cadenas poliméricas. Esto hace que aumenten considerablemente los valores de permeabilidad de los gases y disminuya la selectividad del conjunto, generando un efecto contrario al deseado denominado “by-pass”. Los polímeros elastómeros, sin embargo, muestran un buen contacto con los cristales gracias a su elasticidad pero sus propiedades de permeabilidad y selectividad en separación de gases no son tan buenas, además de presentar peores propiedades mecánicas y menor resistencia térmica. Por lo tanto para obtener membranas de alto rendimiento es muy importante realizar una

adecuada selección de los materiales y evitar de esta forma los defectos ya comentados y conseguir buenas propiedades separativas.

El caso 3 muestra la formación de una capa polimérica rígida que rodea la partícula, produciendo un aumento en la selectividad y una disminución en la permeabilidad. En el caso 4 se representa la situación en la que la superficie de los poros de las partículas ha sido parcial o totalmente penetrada por las cadenas poliméricas. Si el bloqueo es parcial y el hueco que queda libre entre el polímero y el poro es capaz de discernir moléculas, la selectividad puede verse aumentada, sin embargo si el bloqueo es total, la adición de materiales porosos no tiene ningún efecto beneficioso para la selectividad.

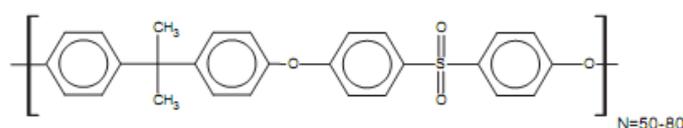
ANEXO IV. Propiedades de la polisulfona comercial Udel[®] y la poliimida comercial Matrimid[®]

La polisulfona Udel[®] y la poliimida Matrimid[®] fueron utilizadas como fase orgánica en la preparación de membranas mixtas debido a que ambas son polímeros comerciales que han sido ampliamente estudiados en procesos de separación de gases. A continuación se muestra la información sobre las propiedades de estos materiales proporcionados por los fabricantes.

IV.1. Polisulfona comercial Udel[®]

Udel P-3500 polysulfone is a rigid, strong, high-temperature amorphous thermoplastic that can be molded, extruded, or thermoformed into a wide variety of shapes.

Udel polysulfone has the following repeating structure or basic unit:



Udel resins are amorphous sulfone polymers and offer many desirable characteristics, such as resistance to hydrolysis, thermal stability, retention of mechanical properties at elevated temperatures, clarity and transparency.

Udel polysulfone is indicated when higher thermal capability, inherent flame resistance, better chemical resistance, and improved mechanical properties are required.

It is well suited for the fabrication of porous membranes. The membranes can be made into hollow fibers, tubes, plates, or spiral wound elements. These are used in a variety of filtration applications, such as treating potable or waste water, purifying pharmaceuticals, separating gases, and processing blood or dairy and food products. This resin is soluble in commercially available, water-miscible, dipolar, aprotic solvents, like dimethylacetamide (DMAC), dimethylformamide (DMF), and N-methyl pyrrolidone (NMP). This material offers membrane producers very good control of pore size and pore size distribution, high membrane strength, and good film-forming properties. The resultant membranes have excellent hydrolytic stability and are compatible with pH's ranging from 2 to 13. They tolerate a variety of cleaning methods,

including hydrochloric acid or sodium hydroxide. The resin has a Tg of 190°C indicating high thermal resistance.

Typical Properties* of UDEL Resins (SI Units)								
Property	ASTM Method	Units	P-1700	P-1720	P-3500	GF-110	GF-120	GF-130
Mechanical								
Tensile strength	D 638	MPa	70.3	70.3	70.3	77.9	96.5	107.6
Tensile modulus	D 638	GPa	2.48	2.48	2.48	3.72	6.00	8.69
Tensile elongation at break	D 638	%	50-100	50-100	50-100	4	3	2
Flexural strength	D 790	MPa	106	106	106	128	148	154
Flexural modulus	D 790	GPa	2.69	2.69	2.69	3.79	5.52	7.58
Izod impact strength	D 256	J/m						
Notched			69	69	69	48	53	69
Unnotched			NB**	NB**	NB**		477	
Tensile impact	D 1822	kJ/m ²	420	337	420	100	110	109
Compressive strength	D 695	MPa	96		96	123	152	176
Compressive modulus	D 695	GPa	2.58		2.58	4.07	5.79	8.00
Rockwell hardness	D 785		M69	M69	M69	M80	M83	M86
Thermal								
Heat deflection temperature at 264 psi	D 648	°C	174	174	174	179	180	181
Thermal expansion coefficient	E 831	ppm/°C						
Flow direction			57	57	57	40	23	19
Transverse direction			57	57	57	49	49	49
Thermal conductivity	C 177	W/mK	0.26	0.26	0.26			
Oxygen index	D 2883	%	26	32	30	31	31	32
UL94 Flammability rating (1.5 mm)	UL94		HB	V-0		HB	HB	V-1
Electrical								
Dielectric strength	D 149	kV/mm	17		17	19	19	19
Volume resistivity	D 257	ohm-cm	3x10 ¹⁶		3x10 ¹⁶	3x10 ¹⁶	2x10 ¹⁶	2x10 ¹⁶
Surface resistivity	D 257	ohm	4x10 ¹⁵		4x10 ¹⁵	4x10 ¹⁵	4x10 ¹⁵	6x10 ¹⁵
Dielectric constant	D 150							
at 60 Hz			3.03		3.03	3.18	3.31	3.48
at 1 kHz			3.04		3.04	3.19	3.31	3.49
at 1 MHz			3.02		3.02	3.15	3.28	3.47
Dissipation factor								
at 60 Hz			0.0007		0.0007	0.0007	0.0008	0.0007
at 1 KHz			0.0010		0.0010	0.0011	0.0014	0.0014
at 1MHz			0.0060		0.0060	0.0060	0.0060	0.0050
General								
Specific gravity	D 792		1.24	1.24	1.24	1.33	1.40	1.49
Water absorption***	D 570	%						
24 hours			0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1
30 days			0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.2
Melt flow at 650°F, 2.16kg	D 1238	g/10 min	7	7	4.0	6.5	6.5	6.5
Mold shrinkage	D 955	%	0.7	0.7	0.7	0.4	0.3	0.2

*Actual properties of individual batches will vary within specification limits. **NB=no break. ***Measured from 'dry as molded'.

Drying

Udel P-3500 polysulfones may be dried before preparing solutions. Pellets can be dried in a circulating hot air oven, by spreading the pellets on trays to a 1-2 inch depth and drying for 3.5 hours at 275° to 325°F (135° to 163°C).

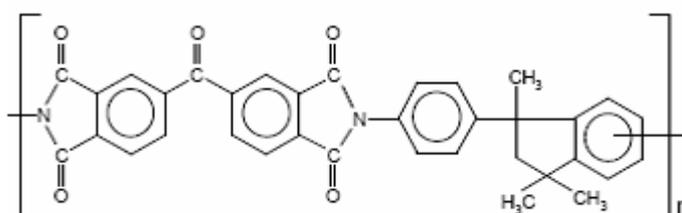
Solution Processing

Udel P-3500 resin can be dissolved in dipolar aprotic solvents such as DMF, DMAC, and NMP. The resulting viscous solutions can then be used in the production of coatings, films, and membranes. Additives, such as polyvinyl pyrrolidone, polyethylene glycol, and butanol can be easily incorporated into these solutions.

IV.1. Poliimida comercial Matrimid®

Matrimid® 5218 is a soluble thermoplastic polyimide. It is fully imidized during manufacturing, eliminating the need for high temperature processing. Matrimid 5218 is soluble in a variety of common solvents. Evaporation of the solvents leaves a strong, durable, tough coating.

The structure of Matrimid polyimide is:



Typical Properties

Inherent viscosity ¹ , dl/g	0.62-0.68
Volatile content ² , %	<0.7
¹ 0.5 in NM Pat 25°C	
² 2gm sample heated to 260°C for 45 minutes	

Mechanical Properties

Matrimid 5218 Film

Machine-made film cast from a methylene chloride/Matrimid 5218 solution.

Final drying temperature	240°C by infrared heating rollers
Film thickness	1 mil unoriented

Tensile strength	
at break, ksi	12.4
at yield, ksi	12.6

Elongation	
at break, %	48.6
at yield, %	6.9

Tensile modulus, ksi	420
Density, g/cc	1.2
Refractive index	1.614
Coefficient of linear expansion in/in/°C	2.8×10^{-5}
Moisture absorption at 51% R.H. (equilibrium), %	0.87

There is no polyamic acid precursor in the product that would require a high temperature cure to convert to the imide form. This lack of amic acid groups allows relatively simple processing compared to conventional polyamic acid precursor

polyimides. For example, when solutions of Matrimid 5218 are used for coating applications, the substrate need only be heated to a temperature and for a time sufficient to thoroughly remove the solvent. When the solvent has been removed, a strong, durable polyimide coating remains. By contrast, the more common polyamic acid precursor polyimides must be heated to high temperatures for long periods to convert the polyimide structure. This "curing" process evolves a water by-product and makes it very difficult to form pinhole-free coatings or void-free parts from those materials. No water is evolved in using Matrimid 5218 because no curing (imidization) occurs during processing.

Matrimid 5218 is soluble in many organic solvents and possesses excellent chemical resistance to water, steam, brine, acids, caustic and non-polar organic solvents, unlike other polyimides. As a soluble thermoplastic, Matrimid 5218 retains its solubility in certain polar organic solvents after processing, unless it has been thermally or chemically crosslinked before exposure to these solvents.

Matrimid 5218 is soluble in the following solvents. In general, 20 percent solutions are possible with these solvents:

- Methylene chloride
- Ethylene chloride
- Chloroform
- Tetrachloroethane
- Tetrahydrofuran (THF)
- Dioxane
- Acetophenone
- Cyclohexanone
- m-Cresol
- g-Butyrolactone
- Dimethylformamide (DMF)
- Dimethylacetamide (DMAC)
- N-methylpyrrolidone (NMP)

ANEXO V. Técnicas de caracterización de membranas

A continuación se presentan con más detalle algunas de las técnicas utilizadas para caracterizar las membranas mixtas obtenidas.

V.1. Análisis termogravimétrico (TGA, “Thermogravimetric Analysis”)

En el análisis termogravimétrico se registra de forma continua la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta la temperatura especificada. La gráfica de la masa en función de la temperatura se denomina termograma; los instrumentos, además de proporcionar una curva termogravimétrica, pueden mostrar también la gráfica de la primera derivada.

La técnica TGA proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras: información acerca del intervalo de estabilidad térmica de los materiales, las curvas TGA de materiales complejos se utilizan como patrones de identificación que constituyen una base de datos y también se puede determinar la cinética de una reacción a partir de la curva TGA de un compuesto cuando esta describe un proceso bien definido, etc.

El aparato para realizar un análisis termogravimétrico es una termobalanza que incluye una balanza analítica, un horno, un mecanismo de control y programación de la temperatura del horno, un registrador y un equipo opcional para trabajar en vacío o en atmósfera controlada a presión controlada. Las temperaturas se miden por medio de termopares. El equipo utilizado se encuentra en el Departamento de Ingeniería Química del Centro Politécnico Superior, modelo *Mettler Toledo TGA/SDTA 851e* (Figura 26).



Figura 26. Equipo de TGA.

V.2. Espectrometría infrarroja (FTIR)

La técnica de reflectancia total atenuada es útil en el análisis de muestras que no pueden ser examinadas por transmisión y destaca por su versatilidad. Se emplea en el estudio de sólidos altamente absorbentes y en materiales líquidos, incluyendo capas, recubrimientos, polvos, adhesivos, polímeros y muestras acuosas. Una de las ventajas de esta técnica es que no requiere preparación de la muestra. Se trata de una técnica de análisis directa y no destructiva.

El fundamento de esta técnica está basado en las leyes de la reflexión y refracción. La reflectancia total atenuada ocurre cuando un haz de radiación entra de un medio a otro menos denso. Existe un ángulo de incidencia denominado ángulo crítico por encima del cual toda la radiación es reflejada en la interfase. La radiación infrarroja pasa a través de un cristal transparente con alto índice de refracción, por ejemplo un cristal de ZnSe o Ge. La radiación del espectrómetro incide en el cristal y se refleja a través de él penetrando en la muestra una cantidad finita, esta pequeña penetración se denomina onda evanescente. Una vez que la radiación se ha reflejado varias veces, tal y como se representa en la Figura 27, el haz resultante vuelve al recorrido normal del espectrómetro. El espectro resultante se asemeja a uno convencional de transmisión de infrarrojo. Las posiciones de las bandas son idénticas pero las intensidades relativas son diferentes.

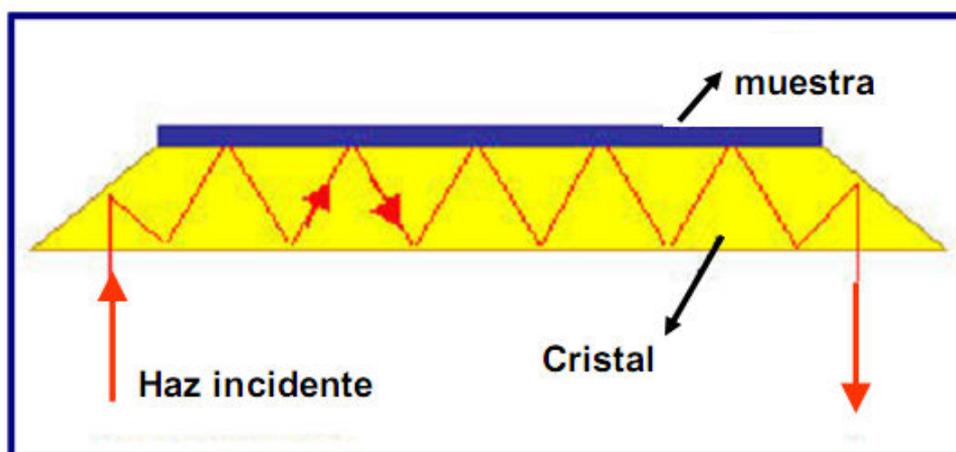


Figura 27. Esquema de funcionamiento del ATR-FTIR

El equipo empleado fue un espectrómetro *Bruker Vertex 70* con detector *DTGS* y accesorio *Golden Gate* del Instituto de Nanociencia de Aragón.

V.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM, “Scanning Electron Microscopy”)

La Microscopía Electrónica de Barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización de las características microestructurales de muestras sólidas debido a su alta resolución (3,5 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

La técnica de microscopía electrónica se basa en el bombardeo de un haz de electrones sobre la muestra a estudiar. Los electrones emitidos desde la superficie de la muestra como respuesta al bombardeo de electrones dan lugar a la principal señal que se recoge. Se obtiene una imagen topográfica de la superficie de la muestra proporcionada por los electrones de baja energía o electrones secundarios y de electrones retrodispersados.

Los análisis se realizaron en el equipo perteneciente al Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El microscopio electrónico de barrido es el modelo *JEOL JSM 6400* (Figura 28) que puede generar imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados acelerados con tensiones desde 0,2 a 40 kV. Permite observaciones hasta 3,5 nm de resolución.

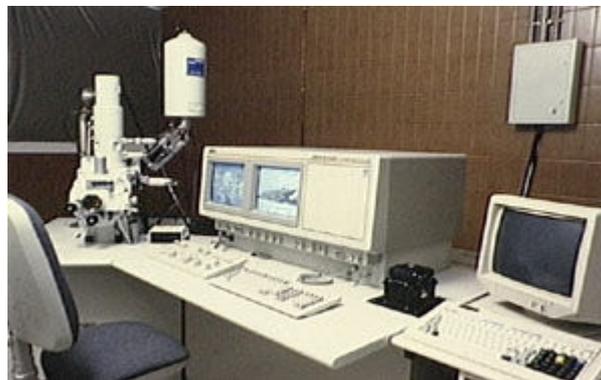


Figura 28. Equipo de SEM

V.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM, “Transmission Electron Microscopy”)

Un microscopio electrónico de transmisión es aquel en el que un haz de electrones de alta energía (100-400 keV) es transmitido a través de una ultrafina capa de muestra interaccionando con ésta. El haz transmitido se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

El microscopio empleado fue un *JEOL-2000 FXII* operando a un voltaje de 200keV (Figura 29).



Figura 29. Equipo de TEM

V.5. Microscopía óptica (OM, “Optical Microscopy”)

Un microscopio óptico emplea fotones de luz visible, que tras interactuar con la muestra, son recogido por una lente, convirtiendo el objeto en imagen y produciendo un aumento de ella.

El microscopio óptico empleado, de la marca *Leica*, estaba provisto de objetivos de 20, 50 y 100 aumentos. Esta técnica se empleó para obtener imágenes de las membranas mixtas y poder comprobar la homogeneidad en la distribución de los cristales a lo largo de toda su sección longitudinal.

V.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC, “Differential Scanning Calorimetry”)

Esta técnica de caracterización se basa en la diferencia de la cantidad de calor requerida por una muestra y una referencia para incrementar su temperatura. Tanto la muestra como la referencia, que suele ser un crisol de aluminio igual al que alberga la muestra pero vacío, se mantienen a la misma temperatura a lo largo del experimento. Esta técnica se aplica fundamentalmente en el estudio de transición de fases como el punto de fusión, la temperatura de transición vítrea de polímeros o el punto de descomposición exotérmico. Estas transiciones involucran cambios de energía o de capacidad de calor que son detectados con gran sensibilidad.

Para analizar la variación de la temperatura de transición vítrea de las membranas preparadas se utilizó el equipo *Mettler Toledo DSC* del Departamento de Ingeniería Química y TMA de la Universidad de Zaragoza.

ANEXO VI. Calibrado del cromatógrafo.

La planta de separación que analiza la mezcla H₂/CH₄ está provista de un microcromatógrafo en el cual, después de realizarse la separación en la columna, el gas de muestra se compara con una referencia (gas de barrido) en un detector de conductividad térmica (TCD), pasando cada uno de ellos por diferentes filamentos calientes. La conductividad térmica variable de las moléculas de muestra produce un cambio en la resistencia eléctrica de los filamentos de muestra en comparación con la referencia. Con estos valores se obtiene un cromatograma, que es necesario calibrar. A continuación se describe el calibrado que se llevó a cabo para la separación de la mezcla H₂/CH₄.

En el calibrado de cada gas se hizo circular a través del cromatógrafo una mezcla con concentraciones conocidas del gas a calibrar y del gas de barrido, en este caso Ar.

En las tablas 12 y 13 se muestran los datos de las calibraciones obtenidos para el H₂ y el CH₄ respectivamente, incluyendo las áreas de los picos del cromatograma.

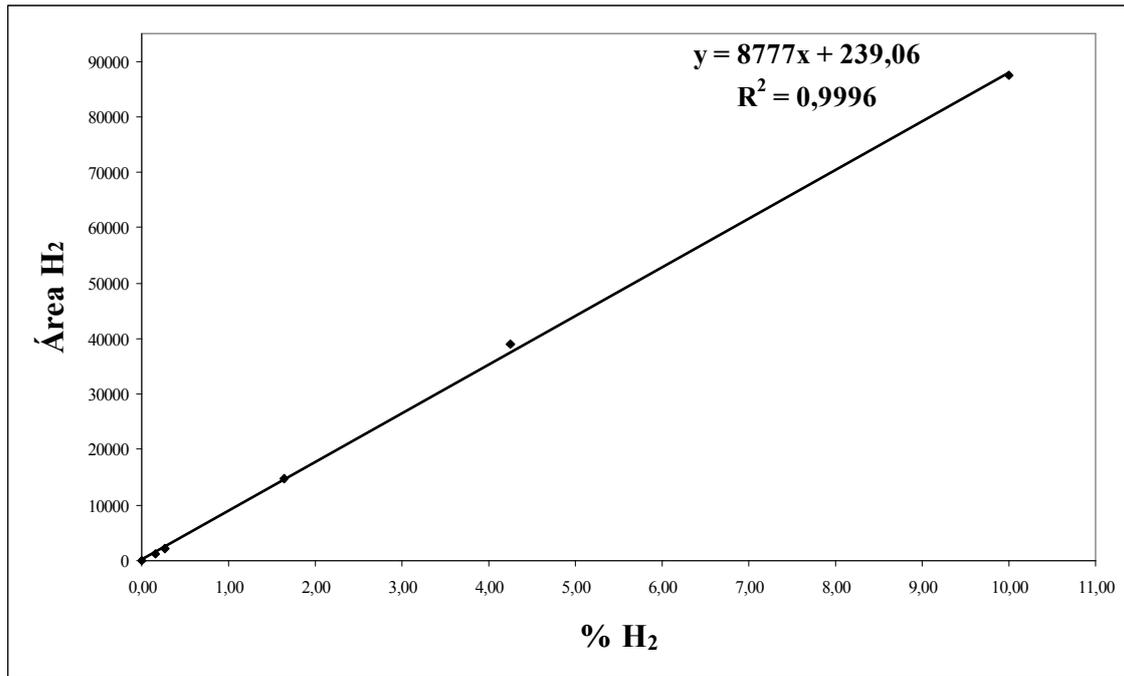
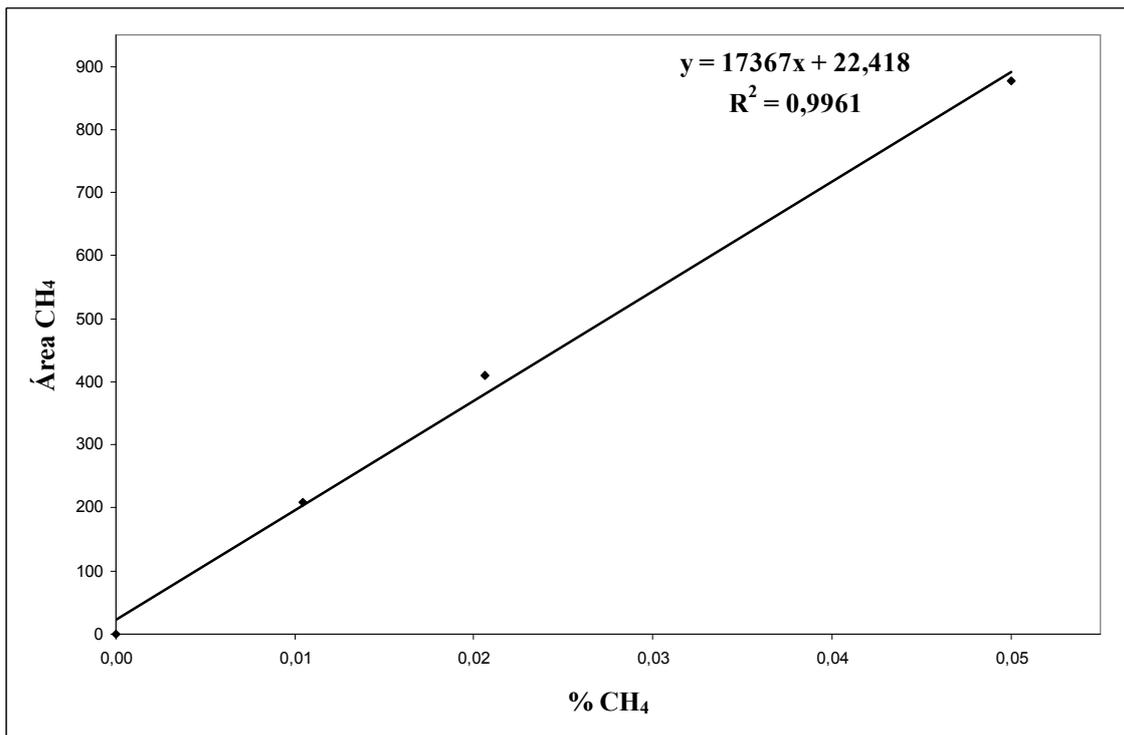
Tabla 12. Caudales y porcentajes de los gases en el calibrado de H₂ y áreas de H₂ del cromatograma.

Caudal H ₂ (cm ³ /min)	Caudal Ar (cm ³ /min)	% H ₂	% Ar	Área H ₂
0,15	100,00	0,15	99,85	1283,65
0,25	95,00	0,26	99,74	2237,10
1,50	90,00	1,64	98,36	14686,92
4,00	90,00	4,26	95,74	38899,08
4,00	36,00	10,00	90,00	87453,96

Tabla 13. Caudales y porcentajes de los gases en el calibrado de CH₄ y áreas de CH₄ del cromatograma.

Caudal CH ₄ (cm ³ /min)	Caudal Ar (cm ³ /min)	Caudal patrón (cm ³ /min)	% CH ₄	% Ar	Área CH ₄
0,01	95,00	1,00	0,01	98,96	209
0,02	95,00	2,00	0,02	97,94	411
0,05	95,00	5,00	0,05	95,00	877

Las áreas de cada gas y sus respectivos porcentajes se representaron gráficamente (figuras 30 y 31) y se trazaron las líneas de tendencia. Estas rectas son las que se utilizaron en las separaciones de gases para calcular los porcentajes y caudales a los que corresponde un área determinada de un pico del cromatograma.

Figura 30. Recta de calibrado de H₂.Figura 31. Recta de calibrado de CH₄.